

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. PIERRE JOLIBOIS,

Ancien élève de l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PHOSPHORE ET LES PHOSPHURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2/décembre 1910, devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER,	<i>Président.</i>
CHABRIÉ,	} <i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

N° D'ORDRE :

1398.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. PIERRE JOLIBOIS,

Ancien élève de l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE PHOSPHORE ET LES PHOSPHURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 décembre 1910, devant la Commission d'examen.



MM. H. LE CHATELIER, *Président.*
CHABRIÉ, } *Examineurs.*
JEAN PERRIN, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.		
Doyen.....	P. APPELL, professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires...	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
Professeurs.....	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER...	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie compar.
	N.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints.....	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
Secrétaire.....	COTTON.....	Physique.
	D. TOMBECK.	

A MON MAITRE

M. HENRY LE CHATELIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556009_0047

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LE PHOSPHORE ET LES PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

INTRODUCTION.

Les phosphures métalliques ont été l'objet de nombreux travaux depuis Pelletier, qui le premier a étudié l'augmentation de poids d'un métal ayant fixé du phosphore et a décrit l'aspect de la réaction.

Le dernier Mémoire français traitant de la question des phosphures en général est dû à M. Granger⁽¹⁾.

La bibliographie et l'historique de la question ont été faits par cet auteur, depuis les premiers chimistes jusqu'à 1898.

Parmi les travaux parus depuis 1898, il convient de citer ceux de Jaboin⁽²⁾, Maronneau⁽³⁾, Jemecujny⁽⁴⁾, Constantinow⁽⁵⁾, Le Chatelier et Wologdine⁽⁶⁾, Matignon et Trannoy⁽⁷⁾, Heyn et Bauer⁽⁸⁾.

(1) GRANGER, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 7^e série, t. XIV.

(2) JABOIN, *Thèse de Pharmacie*, 1898.

(3) MARONNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 657.

(4) JEMECUJNY et SCHEPELEW, *Journ. russ. phys. chim. Ges.*, t. XLI, p. 862.

(5) CONSTANTINOW, *Journ. russ. phys. chim. Ges.*, t. XL, p. 473.

(6) LE CHATELIER et WOLOGDINE, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 709.

(7) MATIGNON et TRANNOY, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 190.

(8) HEJN et BAUER, *Gross Lichterfelde*, t. XXIV, p. 93.

Si je me suis permis de m'attaquer dans une première étude à un sujet aussi souvent traité, c'est que, depuis plusieurs années, la Chimie minérale, et en particulier celle des composés binaires, a subi une véritable transformation.

Autrefois certains chimistes se contentaient souvent de faire réagir les deux éléments l'un sur l'autre. Quand le produit obtenu avait l'aspect cristallisé, ils admettaient sans conteste qu'on avait là un composé défini. Si le résidu de la réaction après attaque dans un réactif laissait une poudre de composition constante, ils traduisaient par une formule cette composition et le corps obtenu était rangé dans la liste des composés. Souvent même des culots, obtenus en fondant ensemble des quantités calculées d'avance suivant une formule atomique simple, étaient traités comme des composés définis.

Aujourd'hui, de nouvelles méthodes d'isolement des composés ont été découvertes, fondées sur la connaissance récente que nous avons de la constitution des alliages. De plus, les criteriums basés sur des méthodes de mesure et d'observation physique permettent, en se contrôlant réciproquement, de savoir si l'on est en possession d'un composé défini ou d'un mélange. Parmi ces méthodes, il faut citer comme étant les plus importantes la Métallographie et l'Analyse thermique.

Dans le cas des phosphures métalliques, cette dernière méthode est d'un emploi aléatoire quoiqu'elle ait reçu des applications dans les travaux de l'école de Kurnakof. En effet, tous les phosphores fusibles chauffés perdent déjà du phosphore au-dessous de leur point de fusion. L'analyse d'un culot fondu et refroidi donne donc une composition qui n'est pas celle que l'alliage possédait pendant l'expérience.

La Métallographie rend au contraire les plus grands services dans l'étude des phosphures.

J'ai tout d'abord entrepris l'étude du phosphure de zinc et du phosphure d'étain par voie métallographique et chimique en me limitant à l'action du phosphore sur le métal.

En cherchant à obtenir une combinaison du phosphore et du plomb,

j'ai été amené à reprendre le travail de Hittorf sur le phosphore cristallisé. De proche en proche je me suis laissé entraîner vers l'étude des variétés allotropiques de phosphore qui constitue le principal objet de ce Mémoire.

Dans une dernière partie j'ai entrepris l'étude des phosphures de nickel et l'action des réactifs sur les différents corps que j'ai décrits.

Je n'ai pas respecté pour la rédaction l'ordre chronologique de mes expériences. J'ai cru que les études faites sur l'élément pur trouvaient mieux leur place en tête du Mémoire, tandis que les composés devaient être décrits en dernier lieu.

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à mon Maître M. Henry Le Chatelier, membre de l'Institut, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils éclairés et ses précieux encouragements. Je tiens aussi à témoigner ma vive gratitude : à M. Lebeau, professeur à l'École de Pharmacie, qui m'a initié, grâce à sa haute compétence, aux recherches expérimentales, à MM. Chabrié, professeur à la Sorbonne, et Guichard, maître de Conférences à la Sorbonne, dont j'ai été l'élève à l'Institut de Chimie appliquée, et à mes Maîtres de l'École Polytechnique, MM. Lemoine, membre de l'Institut, et Colson qui ont bien voulu porter à ce travail le plus bienveillant intérêt.



PREMIÈRE PARTIE.

LES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE. — THÉORIES ANCIENNES.

Au lieu d'employer, comme c'est l'usage, la méthode qui consiste à résumer en quelques lignes la plupart des travaux antérieurs sur la question, j'exposerai d'abord la théorie qu'on donnait des transformations du phosphore et les idées qui régnaient sur cette question ; je citerai au fur et à mesure les références sur lesquelles je m'appuierai. Cette méthode possède, à mon avis, l'avantage de faciliter la lecture et permet mieux de montrer l'importance relative des documents antérieurs. Ensuite je décrirai les travaux que j'ai faits. Enfin, dans la dernière partie, j'exposerai la nouvelle théorie que je propose.

Lorsqu'on chauffe du phosphore blanc dans un espace vide d'air, il commence à se transformer vers 260° en phosphore rouge (Schrötter) ⁽¹⁾.

Lorsque le phosphore blanc est dissous dans un réactif comme le tribromure de phosphore (Schenk) ⁽²⁾, ou le sulfure de carbone

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXIV, 1848, p. 406.

⁽²⁾ SCHENK, *Berichte*, t. XXXV, p. 351.

(Colson) ⁽¹⁾, ou bien encore, lorsqu'il se trouve en présence d'une trace d'iode (Brodie) ⁽²⁾, la transformation commence dès 160°.

En présence de la lumière, des rayons ultraviolets, des radiations des corps radioactifs, de l'étincelle électrique, la transformation a lieu dès la température ordinaire ⁽³⁾.

Tous ces résultats, ajoutés à ce fait que la tension de vapeur de phosphore blanc est supérieure (aux températures considérées) à celle du phosphore rouge, avaient permis à juste titre d'affirmer que le phosphore blanc est une variété instable.

En effet, une cause très petite, comme l'introduction d'une trace d'iode dans le phosphore blanc, suffisait à transformer une quantité beaucoup plus considérable de cet élément. La température à laquelle ce phénomène commençait à être visible, était variable avec la nature du catalyseur employé.

Il n'y avait donc pas un point de transformation comme pour le soufre, mais une destruction de résistance passive, ou, suivant une autre forme de langage, le phosphore blanc ne subsistait qu'en vertu d'un faux équilibre.

Les premières expériences précises sur la loi de cette transformation ont été faites par Hittorf ⁽⁴⁾ en 1865 et M. Lemoine ⁽⁵⁾ en 1871.

Je rappelle brièvement le mode expérimental employé par ces deux savants :

On enfermait un poids connu de phosphore blanc ou rouge dans un ballon vide. On effectuait la transformation et l'on mesurait la quantité de phosphore blanc qui restait après l'expérience.

C'est à M. Lemoine que revient d'avoir montré expérimentalement

⁽¹⁾ COLSON, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 71, 401; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XIV, p. 554.

⁽²⁾ BRODIE, *J. B.*, 1852, p. 329.

⁽³⁾ GROVE, *J. chem. Soc.*, t. XXI, 1863. — GEISSLER, *Pogg.*, t. CLII, p. 171.

⁽⁴⁾ HITTORF, *Pogg.*, t. CXXVI, 1865, p. 193.

⁽⁵⁾ LEMOINE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XXIV, 1871, p. 185.

la réversibilité du phénomène : en effet, quelle que soit la quantité de phosphore blanc ou rouge dont on partait au début de l'expérience, après une chauffe prolongée à température constante, on obtenait toujours la même quantité de phosphore blanc.

A chaque température correspondait donc une tension de vapeur de phosphore que M. Lemoine désigna sous le nom de *tension de transformation* et qui est analogue en tous points à une tension de vapeur.

De plus M. Lemoine signalait un autre phénomène sous le nom de *perturbation*.

A 447°, pour de petites quantités de phosphore rouge enfermées au début de l'expérience (16^g par litre), la tension de vapeur ou tension de transformation du phosphore passait par un maximum, puis décroissait pour atteindre sa limite.

Il attribua ce phénomène à un empâtement de la masse qui devenait ainsi moins conductrice et moins propre à l'émission de la vapeur. Dans une autre série d'expériences, M. Lemoine montra, par suite de l'étude des densités de vapeur provenant soit du phosphore rouge, soit du phosphore blanc, l'identité de la vapeur émise par les deux variétés. Ce fait était en outre confirmé par la distillation du phosphore blanc d'un point froid vers un point chaud, où il se déposait à l'état de phosphore rouge. Tous ces résultats assignaient au phosphore deux variétés allotropiques distinctes, et deux seulement.

En effet, Hittorf, dans son Mémoire sur le phosphore, a assimilé au phosphore ordinaire le phosphore cristallisé dans le plomb.

Il remarqua en outre que dès une chauffe à 447° la densité du phosphore augmente.

Tous ces faits sont encore des faits isolés et sans lien jusqu'aux travaux de Troost et Hautefeuille (¹).

Ces savants ont constaté qu'en préparant du phosphore rouge à différentes températures, sa densité est fonction de la température à

(¹) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. II, 1874, p. 145.

laquelle ce corps a été chauffé. Voici les nombres qu'ils obtiennent :

265°	2,15
360	2,19
500	2,29
580	2,34

Ces faits nouveaux semblaient imposer comme conclusion qu'il y avait une infinité de variétés allotropiques de phosphore, de densités fonction de la température de préparation, variant entre 2,15 et 2,34.

En résumé, quand j'ai repris l'étude des transformations du phosphore, les idées sur la question étaient les suivantes :

Première théorie. — 1° Un phosphore liquide, instable à toute température et maintenu à cet état par des résistances passives ;

2° Une infinité de phosphores rouges de densités variables avec la température seulement dans le sens des températures croissantes ; tous ces phosphores rouges possèdent aussi une vapeur identique à celle du phosphore blanc.

Deuxième théorie. — M. Lemoine et à sa suite Retgers ⁽¹⁾, Pedler ⁽²⁾, Chapman ⁽³⁾ admettent que le phosphore rouge et le phosphore métallique de Hittorf sont identiques. Chapman, par des considérations théoriques et par le fait que le phosphore fondu à 630° est incolore, prévoit la stabilité du phosphore blanc liquide à haute température.

Troisième théorie. — Dans un récent Mémoire paru après mes premières publications et dû à MM. Cohen et Olie ⁽⁴⁾, une théorie différente est exposée : le phosphore métallique est la seule variété définie. Les autres sont des solutions solides entre ce dernier et le phos-

⁽¹⁾ RETGERS, *Z. anorg. Chem.*, t. V, 1894, p. 213; *C. B.*, t. II, 1893, p. 993.

⁽²⁾ PEDLER, *Chem. N.*, t. LXI, 1890, p. 214; *C. B.*, t. I, 1900, p. 958.

⁽³⁾ CHAPMAN, *Proc. chem. Soc.*, t. XV, 1894, p. 102.

⁽⁴⁾ COHEN et OLIE, *Zeitsch. f. phys. Ch.*, 1, 1910, p. 71.

phore blanc; à chaque température correspondant une variété de concentration et de densité déterminée.

Le fait expérimental sur lequel s'appuient ces savants est une diminution de densité par un chauffage prolongé. Ils nomment ce phénomène une *allotropie dynamique*. Je reviendrai sur ce fait dans le cours de ce travail.

Enfin un récent Mémoire de Stock et Gomolka (¹), paru également à la suite de ma première Note aux *Comptes rendus* sur le même sujet, précise certains faits, mais n'ajoute aucune théorie nouvelle.

CHAPITRE II.

RECHERCHES PRÉLIMINAIRES.

Mes premiers essais avaient eu pour but de chercher par la métallographie s'il existait un phosphore de plomb.

A cet effet, j'enfermais dans un tube en verre d'Iéna du phosphore rouge soigneusement desséché et du plomb en grenaille. Après avoir distillé le phosphore dans la partie du tube qui contenait le plomb, je séparais cette dernière au moyen d'un trait de chalumeau; je chauffais ensuite le tube dans un four aux environs de 650°. Les proportions relatives de phosphore et de plomb étaient les suivantes :

	Plomb.	Phosphore rouge.
1.....	20 ^g	3 ^g
2.....	12	6
3.....	17	3,9
4.....	13,4	2,35
5.....	12,7	2,5

(¹) STOCK et GOMOLKA, *Berichte*, t. LXI, p. 250.

Après ouverture des tubes je constatai que tout le phosphore visible était réuni à la partie supérieure et prenait, suivant les expériences, une couleur violette ou rouge clair. Je retrouvai aussi cette matière de couleur chocolat à aspect cristallin qui est décrite dans le Mémoire de Muller (*loc. cit.*)

Contrairement à ce qu'avait dit Hittorf, je ne constatai pas tout d'abord de phosphore sur la surface polie d'un échantillon scié suivant sa longueur, alors que l'analyse chimique me révélait la présence du métalloïde. Cela tenait simplement à ce que, sous l'influence du polissage, le plomb s'écrasait et venait recouvrir les cristaux de phosphore. Au contraire, en cassant le fragment de plomb, je retrouvai le résultat annoncé par Hittorf, c'est-à-dire de petits cristaux violets de forme géométrique dont les faces rectangulaires étaient très visibles dans un microscope grossissant environ 40 fois. Leur aspect n'était toutefois pas le même que celui de la partie supérieure où je trouvais la majeure partie du phosphore. Ce dernier semblait avoir été fondu et, dans la plupart des expériences, était rouge clair, surtout si le refroidissement avait été lent. Il y avait là un phénomène qui ne pouvait être compris au moyen des théories actuelles émises sur le phosphore, c'est pourquoi j'entrepris l'étude de l'action de la chaleur sur le métalloïde.

Appareils employés (chauffage). — Les instruments de chauffage que j'employai furent de deux espèces différentes : au gaz et à l'électricité.

Au gaz, je chauffais un bloc de fonte percé de plusieurs trous et de grande masse. On avait de la sorte une température très constante, réglable depuis 100° jusqu'à 450°.

A l'électricité, le four dont je me servais était construit facilement en enroulant, autour d'un tube de terre réfractaire et vernissée au moyen de silicate de soude, un fil de nickel de $\frac{5}{10}$ de millimètre et d'environ 25^m de longueur. Le tout était recouvert d'une première couche formée par une pâte de silicate de soude et amiante en poudre,

puis placé à l'intérieur d'un large tube de tôle garni à son intérieur de charbon de bois pulvérisé destiné à éviter l'oxydation du nickel.

On avait ainsi un four susceptible de chauffer à 15° près, pendant plusieurs heures, à des températures comprises entre 100° et 1000° , pour des intensités variant entre 1 ampère et 18 ampères.

Un rhéostat permettait de régler facilement la quantité de courant qui le traversait.

Températures. — Pour mesurer les températures, je me suis servi jusqu'à 447° d'un thermomètre Baudin.

Au delà de cette température, j'effectuai les mesures en employant une pince thermoélectrique cuivre-constantan. On obtient ainsi un thermomètre des plus sensibles et, sur le milliampèremètre dont je me servais, une division valait 2° sans shunt et 5° avec un shunt de 200 ohms.

Les points fixes que je pris pour graduer l'appareil étaient :

L'ébullition du mercure.....	360°
L'ébullition du soufre.....	447
La solidification du zinc.....	420
La solidification du chlorure de sodium.....	800

Les points obtenus ainsi sont sensiblement en ligne droite.

Afin de protéger la pince contre l'oxydation, je l'enfermais dans un tube mince en verre d'Iéna, ce qui était suffisant aux températures que j'ai eu à considérer.

Tubes. — Les tubes que j'ai employés étaient en verre d'Iéna d'environ $1^{\text{cm}},5$ de diamètre. Je les fermis au chalumeau d'un côté; j'y introduisais le phosphore et je faisais un étranglement de l'autre côté; celui-ci était mastiqué sur une trompe à mercure et, dès que le vide était atteint, je scellais.

Le tube était entouré d'un fil de fer qui le maintenait placé dans le four.

Dans certaines expériences où j'ai atteint le point de ramollissement du verre sous de fortes pressions, j'enfermais le tube dans un autre tube de fer fermé par un bouchon à vis et rempli de sable soigneusement tassé. Le verre ramolli par la chaleur venait, sous l'action de la haute pression qui régnait dans les tubes, s'arc-bouter contre le sable et la résistance du verre se trouvait remplacée par celle du fer.

Le phosphore que j'ai employé était du phosphore rouge ordinaire du commerce, soumis à de nombreuses décantations dans l'eau ammoniacale pour commencer et dans l'eau distillée pour finir.

On jetait les portions de phosphore qui ne se déposaient que lentement et l'on ne gardait que des grains violets à l'aspect cristallin, ayant environ $0^{\text{mm}^3},5$ de dimension. On séchait ensuite le produit dans le vide de la trompe à eau en présence d'anhydride phosphorique. Ces grains étaient du phosphore extrêmement pur, comme j'ai pu m'en rendre compte par une analyse qualitative qui a donné, en suivant une marche méthodique, des résultats négatifs, sauf des traces d'arsenic, des traces de fer et un résidu impondérable sur plusieurs grammes de phosphore évaporé dans une nacelle chauffée dans le vide.

J'employai aussi le phosphore en roches provenant des Usines Coignet; ce sont de gros morceaux violets ayant la couleur foncée du permanganate de potasse et provenant de la transformation à 280° du phosphore blanc en phosphore rouge dans de grands récipients en fonte.

Marche d'une expérience. — Le tube une fois rempli était introduit dans le four, chauffé à la température désirée; on l'y laissait le temps de l'expérience, puis on le retirait brusquement, ou bien on le laissait refroidir lentement dans le four.

Dans les deux cas, il fallait séparer le phosphore rouge du phosphore liquide qui s'était formé par condensation de la vapeur. A cet effet je

chauffais à 200° la partie du tube qui contenait le phosphore et de cette manière le phosphore liquide distillait vers la partie vide; un trait de lime permettait de couper le tube; cette méthode rapide donnait du phosphore rouge absolument exempt de phosphore blanc (n'émettant pas de lueurs dans l'obscurité).

Phosphore colloïdal. — Tout d'abord un premier résultat qui me frappa fut la différence de coloration des différentes portions du phosphore qu'on pouvait isoler par des décantations rapides. Les parties les plus légères, qui ne se déposaient qu'au bout d'un temps très long, formaient une solution colloïdale jaune clair, tandis que les grains les plus lourds que je pris pour mes expériences se rassemblaient au fond sous forme de poudre cristalline violette ayant l'aspect des cristaux de permanganate de potasse. On ne peut affirmer que cette poudre soit réellement cristallisée; en effet l'aspect cristallin qu'elle possède est dû à une pulvérisation, puisque ce sont là les plus gros fragments provenant du broyage du phosphore en roche; et l'on peut pulvériser ainsi des corps amorphes et donner un aspect cristallin à des verres qu'on divise en petits morceaux. Cette expérience montrait toutefois que le phosphore colloïdal n'est pas, comme certains auteurs l'ont cru, une variété allotropique distincte, puisqu'une simple pulvérisation suffit à l'obtenir (¹). De plus, on pouvait se rendre compte que la couleur du phosphore n'avait qu'une importance secondaire au moins pour les portions finement pulvérisées, puisqu'elle varie suivant la grosseur des grains du violet foncé qui est la couleur des gros grains, jusqu'au jaune pâle qui est la couleur des plus petits fragments restant en suspension dans l'eau. Cette solution avait d'ailleurs toutes les propriétés d'une solution colloïdale; regardées au microscope, même sous de faibles grossissements (200 diam.), les petites particules étaient animées très nettement du mouvement brownien. Il en existe d'ail-

(¹) MULLER, *Ber.*, t. XCVII, 1904, p. 14. — BOESEKEN, *Chemie weckblead*, t. IV, p. 200, 964.

leurs de beaucoup plus petites, visibles seulement avec un éclairage latéral. De plus l'addition d'un électrolyte amène une précipitation assez rapide (quelques heures) du phosphore. Cet électrolyte se forme d'ailleurs de lui-même dans les solutions laissées à l'air, car le phosphore rouge s'oxyde lentement et le liquide ne tarde pas en quelques semaines à présenter les réactions de l'acide phosphorique, ainsi que cela a été souvent constaté.

CHAPITRE III.

DENSITÉ DU PHOSPHORE.

Si l'on chauffe au delà de 400° du phosphore rouge du commerce, purifié comme je l'ai indiqué précédemment et en gros grains, on constate que la coloration qui était violette est devenue rouge clair. C'est là la répétition de l'expérience de Hittorf qui avait annoncé qu'à 447° le phosphore métallique se formait sans l'action du plomb. Cette expérience était en contradiction avec celles de Troost et Hautefeuille qui n'obtenaient le phosphore métallique qu'à 580° . De plus, l'aspect des produits obtenus au moyen du plomb et sous l'action de la chaleur seule était nettement différent. Par l'action du plomb on obtenait un mélange de cristaux violets et de paillettes rouges; par la chaleur seule on recueillait une poudre rouge homogène. Il n'y avait donc pas lieu d'appeler *métalliques* ces deux produits entièrement différents et il y avait intérêt à reprendre systématiquement l'étude de la densité, afin de voir si le phosphore rouge ordinaire présentait une discontinuité dans la densité lorsqu'on faisait varier la température, fait qui n'avait pas été démontré.

Mesure de la densité. — Dans une première série d'expériences, j'ai

pris la densité des produits par la méthode du flacon avec l'eau comme liquide. Mais je n'obtins ainsi que des résultats peu concordants, qui dépendaient du temps pendant lequel j'avais le vide au-dessus du flacon, et, dans tous les cas, on apercevait des bulles de gaz qui restaient adhérentes au phosphore et dont il était impossible de se débarrasser.

La méthode que j'ai adoptée est celle qui a été préconisée par MM. Le Chatelier et Wologdine (¹). Elle m'a donné des résultats très concordants pour le même échantillon. Le phosphore en poudre était fortement pressé dans un moule en acier à faire des pastilles au moyen d'une vis puissante; on introduisait la pastille ainsi obtenue dans un flacon contenant du tétrabromure d'acétylène et l'on faisait le vide au-dessus du liquide au moyen de la trompe à eau pendant plusieurs heures. On ajoutait de l'éther jusqu'à ce que la pastille ait la même densité que le liquide, et l'on prenait la densité du liquide au moyen de la balance hydrostatique. MM. Stock et Gomolka (*loc. cit.*), dans leur récent Mémoire, m'ont objecté que la densité que je trouvais était trop élevée, parce que j'opérais après compression. Il faut attribuer les divergences entre mes expériences et les leurs à ce fait que la densité des corps pulvérulents est une densité apparente et toujours trop faible, et que la seule densité vraie est celle des corps compacts; encore par le procédé de la compression ne suis-je pas sûr de la compacité parfaite comme une fusion me permettrait de l'obtenir; peut-être reste-t-il dans l'intérieur du corps de petites cavernes contenant des gaz et qui ne sont pas susceptibles de se remplir du liquide servant à prendre la densité. En somme, les nombres qu'on donnait par la méthode du flacon sont certainement trop faibles, et si les miens sont entachés d'une erreur, ils sont approchés par défaut.

Voici les résultats que j'ai obtenus en partant du phosphore en gros grains :

(¹) LE CHATELIER et WOLOGDINE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 49.

	Température.	Durée de chauffe.	Densité.
1.....	360 ^o	72 ^h	2,18
2.....	400	60	2,37
2.....	420	100	2,37
3..	425	1	2,20
4.....	475	1	2,27
5.....	»	2	2,33
6.....	»	10	2,36
7.....	»	15	2,37
7 bis	480	15	2,37
8.....	525	1.30 ^m	2,37
9.....	550	3.10	2,35
10.....	600	1	2,31
11.....	600	1.20	2,37

L'aspect des produits obtenus était le suivant :

Échantillon 1. — Cet échantillon a sensiblement le même aspect que le phosphore de commerce. Au microscope à double vision avec éclairage latéral, certains grains, au lieu d'être violets, sont légèrement mordorés.

Échantillons 3 et 4. — Le produit obtenu est couleur de l'oxyde puce de plomb (marron foncé).

Échantillons 2, 5, 6, 7 et 8. — Sont rouge clair, quoique les grains aient gardé leur grosseur primitive qui est de l'ordre du millimètre cube.

Échantillons 9, 10 et 11. — Ont sensiblement le même aspect que les précédents, mais au microscope on peut déceler de petits grains violet foncé.

A de hautes températures, il vient s'ajouter une cause d'erreur dans la mesure de la densité due à la condensation du phosphore blanc. En effet, afin de pouvoir fermer et remplir les tubes, le volume vide du tube ne peut être exactement plein de phosphore. En pesant le phosphore et en mesurant le volume du tube, j'ai constaté qu'il était impossible de laisser vide moins des $\frac{3}{10}$ du volume total.

En supposant qu'à 580° la pression soit de 50^{atm} , ce qui est déjà en dessous de la vérité comme on le verra après, l'espace vide se trouve plein d'une grande quantité de vapeur de phosphore qui au refroidissement même très rapide se condensera, non pas à l'état de phosphore blanc facile à séparer, mais sous forme de phosphore rouge de faible densité. On peut par un exemple numérique se rendre compte de la perturbation apportée ainsi à la densité.

Supposons un tube de 10^{cm} de longueur et de 1^{cm^2} de section; 7^{cm} seront remplis de phosphore, ce qui fera un poids de $6^{\text{g}}, 7$ de phosphore. Ils émettront une quantité de vapeur remplissant 3^{cm^3} sous 50^{atm} ou, en appliquant la loi de Mariotte, 150^{cm^3} sous 1^{atm} . Or 11^1 pèsent 31^{g} , donc 150^{cm^3} pèsent $0^{\text{g}}, 42$, c'est-à-dire 7 pour 100 environ de la quantité de phosphore introduite, dont une petite quantité seulement sera séparée par distillation.

Peut-être les expériences de Cohen et Olie sont-elles entachées de l'erreur que j'ai signalée plus haut; toutefois l'affirmation qu'ils ont donnée, à savoir que la densité du phosphore de densité 2,34 diminue par un long chauffage à haute température, est pleinement en accord avec mes expériences.

D'après les expériences que je viens de citer, il semblait bien qu'on dût se trouver en présence d'une variété allotropique distincte de phosphore rouge ordinaire, présentant un point de transformation entre 360° et 400° . La densité tendant vers la limite 2,37, entre 400° et les températures élevées, ainsi que le changement de coloration de la substance qui passait du violet au rouge, étaient des faits qui plaidaient en faveur de cette hypothèse.

Afin de voir si l'on pouvait renverser la réaction et mettre en évidence une diminution de densité en chauffant le phosphore au-dessous du point critique présumé, j'ai maintenu du phosphore de densité 2,37 préparé à 400° pendant 72 heures à 300° ; sa densité est restée constante. A 350° pendant 72 heures, le résultat obtenu a été le même. J'ai pensé obtenir le renversement de la transformation en introduisant

une trace d'iode que j'ai fait varier : 0,2 pour 100, 0,5 pour 100 et 1 pour 100 ; je n'ai pas davantage pu catalyser la réaction en chauffant à 300°.

Influence de l'iode. — L'influence de l'iode s'est, au contraire, montrée opposée à celle que j'attendais ; en mettant en présence d'iode le phosphore rouge ordinaire du commerce, j'ai pu, dès 330°, en présence de $\frac{1}{1000}$ d'iode, obtenir en 24 heures un échantillon dont la densité était 2,37.

A 280°, en présence de $\frac{1}{500}$ d'iode, au bout de 12 heures la densité est montée à 2,35.

Toute idée de point de transformation au-dessus de 280° était donc à abandonner, et il en résultait forcément que la variété que je venais de signaler était une variété allotropique bien définie, caractérisée par sa densité 2,37 obtenue depuis 280° jusqu'aux hautes températures. Le phosphore rouge de commerce obtenu de 280° à 300° semblait aussi une variété définie, puisque, quel que soit le temps de la chauffe entre ces températures, la densité limite obtenue était 2,18. Cette variété était instable à cette température, puisqu'une trace d'iode l'amène à sa température même de formation à une densité plus élevée.

Phosphore pyromorphique. — D'après le mode de préparation de la variété de densité 2,37, je lui ai donné le nom de *phosphore pyromorphique*, car elle était nettement différente du phosphore de Hittorf cristallisé dans le plomb, et par son aspect et par sa densité plus élevée.

L'hétérogénéité du phosphore cristallisé dans le plomb avait déjà fait l'objet d'un Mémoire, dans lequel il est montré que le phosphore métallique est un mélange de phosphore rouge, de cristaux violets et de phosphore marron (').

En effet, dans leur travail récent, Stock et Gomolka ont de nouveau préparé et analysé le phosphore de Hittorf. Ils y ont trouvé du plomb

(') LINCK et MÖLLER, *B.*, t. XLI, p. 1404.

comme impureté constante. La densité une fois corrigée du poids du plomb donné par l'analyse était inférieure à 2,30. Le phosphore de Hittorf est parsemé de petites paillettes rouges, qui ne sont pas cristallisées dans le plomb, mais déposées à sa surface.

Les expériences de Troost et Hautefeuille. — Ces faits se trouvent en contradiction formelle avec les expériences de Troost et Hautefeuille. Ces savants étaient partis du phosphore blanc, qu'ils avaient chauffé un grand nombre d'heures à des températures variant entre 200° et 580°. Ils en étaient arrivés à la conclusion que la densité était une fonction de la température de préparation. En réalité, dans leurs expériences, l'équilibre n'avait pas été atteint, quoique ayant chauffé beaucoup plus longtemps que je ne l'ai fait moi-même. Mais ayant pris comme point de départ de leurs expériences le phosphore blanc, ils obtenaient ainsi un phosphore rouge gardant la forme du tube et formant un morceau compact. Afin de voir si la grosseur des grains employés avait une influence (les morceaux sont de l'ordre du centimètre cube), j'ai pris du phosphore en roches des usines Coignet, que j'ai tout d'abord débarrassé par un chauffage dans le vide à 200° de l'eau qu'il contenait et sous laquelle il avait été conservé.

Je l'ai chauffé dans des tubes à 480°. Voici les nombres que j'ai obtenus pour la densité :

4 heures.....	2,27
15 »	2,31
20 »	2,32
72 »	2,37

Tandis que, à 475°, la densité atteinte est de 2,36 en 10 heures pour le phosphore en grains de l'ordre du millimètre cube (¹).

(¹) Ces expériences ont été faites avant que je n'aie reconnu l'existence d'un point de transformation à 450°. Elles perdaient un peu de leur sens, car la température de 480° est de 30° au-dessus du point triple. J'ai repris tout récemment cette question. Un morceau compact de densité 2,18, chauffé à 410° pendant 60 heures, acquiert comme densité 2,21. A la même température, le phosphore divisé atteint 2,37 dans le même temps.

On voit par ces nombres que la grosseur des grains a une influence considérable sur la vitesse de la transformation.

Ainsi se trouvait donc expliqué cette divergence entre les résultats de Troost et Hautefeuille et les miens. J'en étais arrivé à la conclusion qu'il existait deux espèces de phosphore rouge, et non pas une infinité comme l'admettaient ces savants.

Métallographie. — J'ai signalé précédemment que le phosphore incomplètement transformé était marron. Il était intéressant de voir si cette couleur, différente à la fois du phosphore violet point de départ, et du phosphore pyromorphique rouge clair point d'arrivée, était due à une juxtaposition des cristaux ou bien à une solution solide.

Le phosphore en roche est susceptible, dans les mêmes conditions que les échantillons métalliques, de prendre un beau poli. La seule précaution à observer est d'imprégner d'eau les papiers d'émeri qui servent au dégrossissage, sous peine de voir s'enflammer les préparations. Le phosphore rouge ordinaire prend, sous l'action d'un polissage à l'alumine, l'aspect d'un métal. Vu au microscope, il est totalement homogène. Il en est de même pour le phosphore pyromorphique, qui a l'aspect moins métallique et moins brillant. La surface polie de ce dernier garde toujours de légers reflets rougeâtres.

Le phosphore incomplètement transformé s'est toujours montré homogène, quels que soient les réactifs d'attaque que j'aie employés. J'ai fait des essais avec les suivants : eau de chlore, eau régale étendue, acide azotique étendu ou concentré à froid et à chaud, acide sulfurique et eau oxygénée, potasse chaude, potasse fondue.

Dans tous les cas, j'ai obtenu une attaque, mais jamais différenciation de deux milieux ; j'en ai conclu que le phosphore incomplètement transformé n'était pas formé de la juxtaposition de petits cristaux, mais de la solution solide des deux variétés l'une dans l'autre. J'avais fondé sur cette hypothèse une explication de la perturbation des tensions de vapeur signalées par M. Lemoine. J'en ai depuis trouvé, par l'étude de

ces tensions de vapeur, une beaucoup plus simple que j'exposerai après.

Une autre expérience m'a permis de confirmer l'existence d'une solution solide dans le phosphore pyromorphique incomplètement transformé.

Comme on le verra plus loin, le phosphore pyromorphique commence à émettre des vapeurs de phosphore seulement aux environs de 360° , tandis que le phosphore rouge ordinaire est déjà volatil à 280° ; en chauffant à 330° le phosphore marron de densité 2,27 (obtenu en chauffant à 475° pendant 1 heure le phosphore de commerce en grains) dans un tube où le vide était fait au $\frac{1}{10}$ de millimètre de mercure, j'ai pu distiller une partie de phosphore.

Le tube contenait primitivement 10^{g} de densité 2,27. Après distillation de $4^{\text{g}},6$ de phosphore, opération qui dura 12 heures à cette température de 350° où la transformation du solide est insensible, j'ai encore obtenu comme densité 2,27 pour la partie qui restait.

S'il y avait eu juxtaposition des cristaux, la partie restante aurait augmenté de densité, car les cristaux les moins denses se seraient seuls volatilisés. C'est ce qui justifie l'hypothèse que j'ai donnée d'une solution solide pour cette variété marron.

Fusion du phosphore. — C'est Chapman (*loc. cit.*) qui le premier a pu réussir dans des tubes capillaires à fondre le phosphore rouge à la température de solidification de l'iodure de potassium (630°). Il obtenait ainsi un liquide incolore qu'il affirmait être du phosphore blanc. Il en déduisait que les courbes de tension de vapeur de phosphore blanc et de phosphore rouge devaient se rencontrer en ce point qu'il avait nommé à juste titre *point triple du phosphore*.

J'ai renouvelé son expérience en opérant sur de plus grandes quantités du métalloïde. De cette façon, je pouvais, ce que Chapman n'avait pas fait, étudier le produit après refroidissement.

Dans une première série d'expériences, j'ai mis dans des tubes en

verre d'Iéna 20^e de phosphore rouge ; j'ai scellé les tubes dans le vide et les ai enfermés dans d'autres tubes en fer, fermés par un bouchon à vis, avec du sable tassé entre le tube de verre et le tube de fer. Un petit grain de corindon avait été placé à la partie supérieure du phosphore en poudre et fut, après l'expérience, retrouvé au fond du tube.

Les tubes ainsi remplis furent chauffés à 725°. Après refroidissement, le produit fondu avait l'aspect aggloméré sur les bords. Le centre était caverneux et rempli de granulations violettes et sans trace de cristallisation apparente. L'aspect de la partie extérieure était identique à celle du phosphore rouge ordinaire. J'ai répété la même expérience en trempant dans l'eau froide le cylindre de fer à 725°, en le laissant tomber, au moyen d'un déclenchement électrique du four dont l'axe était vertical, dans un seau situé au-dessous de lui. Le produit examiné avait le même aspect, quoique par cette expérience j'eusse espéré obtenir du phosphore blanc. La densité des deux échantillons ainsi obtenus était 2,27, aussi bien pour la partie extérieure à aspect fondu que pour la partie intérieure granuleuse.

Je n'ai pu expliquer tout d'abord cette densité très basse, car la condensation de la vapeur sur un produit fondu ne devait pas avoir le même effet que sur une poudre, et à ces hautes températures la transformation en phosphore pyromorphique aurait dû être très rapide. Néanmoins, ce fait fut quelques mois après confirmé par les expériences de Cohen et Olie, qui à 550° constatèrent au bout d'un temps très long (120 heures) de chauffage une diminution de densité de phosphore. L'explication de solution solide qu'ils en donnèrent n'était d'ailleurs pas plausible, puisque d'après leur théorie la densité d'équilibre du phosphore préparé à 357° était 2,22, tandis que j'avais démontré que dès 330° une action catalytique amenait la densité à 2,37 (*loc. cit.*).

Je remis donc à plus tard, après de nouvelles expériences, l'explication de ce fait auquel les théories actuelles ne s'appliquaient pas.

Dans une deuxième série d'expériences sur la fusion du phosphore, j'ai cherché à apercevoir le liquide fondu.

A cette fin, j'ai suspendu le tube contenant le métalloïde à un fil métallique, qu'on pouvait tirer à distance au moyen d'une poulie, à cause du danger que présente cette opération ; j'observais au travers d'une vitre très épaisse. On voit ainsi que vers 620° le phosphore fond lentement en un liquide transparent, identique d'aspect au phosphore blanc.

Si on le laisse refroidir, vers 570° , il se solidifie en fonçant peu à peu, sans qu'on voie apparaître de cristaux dans le liquide. Si l'opération est faite brusquement en mettant le tube dans l'air à 20° , il se recouvre tout de suite d'une couche violette de phosphore rouge qui empêche de suivre le phénomène.

Si, au contraire, comme j'ai pu le réaliser, on maintient le tube dans un bain de sel fondu ⁽¹⁾ d'une masse calorifique assez importante pour que le refroidissement soit lent, on voit, au refroidissement, le liquide jaunir, puis brunir, et enfin devenir opaque et solide.

J'avais acquis tous ces résultats que j'avais en partie publiés, en juillet 1909, aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, lorsque parurent, quelques mois après, les travaux de Cohen et Olie, ainsi que ceux de Stock et Gomolka.

Comme dans ces deux Mémoires certains de mes résultats étaient contestés, et comme l'interprétation des phénomènes était différente de celle que je concevais, je résolus de mesurer la tension de vapeur des différentes variétés, afin de voir si les nombres que je trouverais viendraient apporter sur ces théories quelque lumière.

(1) Le bain que j'ai employé était un mélange de chlorure de lithium, de chlorure de potassium et de chlorure de sodium en quantités équimoléculaires.

CHAPITRE IV.

LA TENSION DE VAPEUR.

Ainsi que je l'ai exposé dans l'historique de la question, les précédentes mesures de la tension de vapeur du phosphore avaient été effectuées par des méthodes gravimétriques suivies de l'application de la loi de Mariotte (Hittorf, Lemoine).

Hittorf (*loc. cit.*) seul avait construit un manomètre à bismuth fondu, au moyen duquel il avait obtenu quelques nombres, correspondant aux points fixes qu'on savait réaliser à cette époque.

Mais ces dernières mesures, qui avaient l'avantage d'être directes, étaient sujettes à de fortes critiques. En effet, des alliages fondus, des métaux fondus en général, et du bismuth en particulier, se dégagent une quantité de gaz de l'ordre du volume de métal fondu. Ces gaz en quantité inconnue viennent ajouter leur tension à celle de la vapeur de phosphore et les mesures obtenues ainsi sont tout à fait erronées. Voici, à ce sujet, une mesure préliminaire que j'ai effectuée sur le plomb et le bismuth à 540° en 5 heures :

Pb.....	10 ^g ,5	2 ^{cm} ³ ,2 de gaz
Bi.....	12 ^g	1 ^{cm} ³ ,8 »

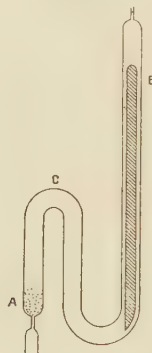
Or, comme je le montrerai plus loin, il y a intérêt à avoir une chambre de vapeur aussi petite que possible. Par conséquent ces quantités de gaz ont une grave influence par leur tension.

Première série. — Dans une première série d'expériences, je m'étais contenté, en changeant légèrement les conditions expérimentales, de répéter sur les échantillons que je possédais les expériences de Hittorf.

Je prenais un tube en S, effilé en ses deux extrémités A et B. La branche AC était remplie de phosphore rouge soigneusement desséché.

Dans la partie verticale se trouvait un cylindre de l'eutectique plomb-bismuth, que j'avais moulé dans le vide en un tube de diamètre étroit. Je faisais le vide en A et en B, et, quand ce vide était atteint, je scellais les parties A et B.

Fig. 1.



Manomètre de Hittorf.

Le manomètre ainsi obtenu était plongé dans un bain d'azotates, fondus dans un becher-glass. Ce dernier était chauffé au moyen d'une couronne de becs de gaz. Pour éviter la rupture du verre au moment de la fusion des azotates, il faut commencer à fondre une certaine quantité (environ 50^g) de nitrates au moyen d'un bain d'air chaud; on peut, à ce moment, porter le verre sur les becs de gaz et augmenter la quantité de bain en ajoutant de l'azotate solide.

Au moment de la fusion de la baguette d'alliage (125°), il y avait un dégagement gazeux, malgré la précaution que j'avais prise de couler l'alliage dans le vide. Ce dernier avait absorbé par son passage dans l'air, après sa solidification, une quantité suffisante de gaz pour produire, entre les deux niveaux du métal fondu, une différence de près de 2^{cm}.

J'ai recommencé l'expérience en maintenant fondu pendant 12 heures l'alliage dans la branche BCD. Au bout de ce temps, si l'on a chauffé vers 500°, les quantités de gaz qui se dégagent à basse température sont insignifiantes et ne viennent plus fausser les résultats.

La lecture des différences de niveau entre les deux branches fut faite

au cathétomètre. Voici quelques nombres que j'ai obtenus dans cette série :

T.	Pression en centimètres.
300	0,10
320	0,50
331	0,70
342	1,20
350	1,45
360	2,74

Dans une autre expérience, dès 295° , j'obtenais comme différence de niveau 1^{cm} , 22.

Il y avait donc dans cette manière d'opérer une cause d'erreur que j'ignorais.

Je construisis, à cet usage, un autre appareil qui fut l'appareil définitif et qui me permit d'obtenir des nombres concordants.

Deuxième série. — Cet appareil était fondé sur le principe suivant : opposer, d'un côté de la colonne manométrique, une pression connue qu'on peut mesurer avec précision, et de l'autre la tension de vapeur du phosphore.

Voici quelle est la description détaillée de ce dispositif, qui peut permettre de mesurer les tensions de vapeur ou les tensions de dissociation d'un grand nombre de corps, en prenant comme colonne manométrique une substance appropriée (voir *fig. 2*).

Il est composé d'une chambre dans laquelle se trouve le phosphore.

En γ se soude latéralement le petit manomètre qui a environ 5^{cm} de hauteur.

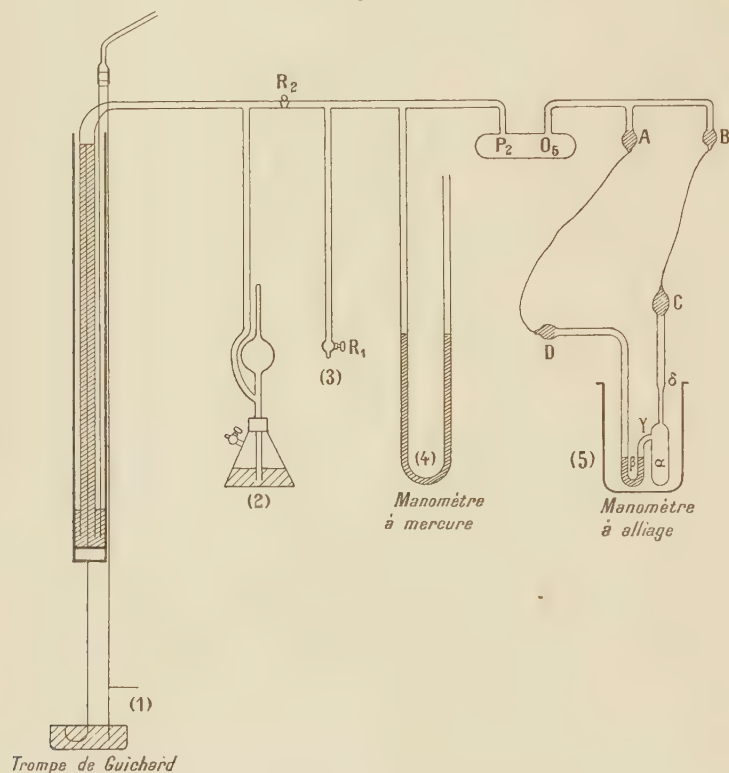
En δ , à la partie supérieure de la chambre, se trouve soudé un tube effilé en un point situé à 1^{cm} de la soudure.

La hauteur totale de l'appareil est d'environ 10^{cm} de γ à δ .

Le manomètre ainsi construit en verre d'Iéna doit pouvoir rentrer facilement dans un becher-glass de 500^{cm^3} .

En C et D sont golazés deux tuyaux de plomb d'environ 1^m,50 de longueur qui relient le manomètre à l'appareil, suivant AD et CB.

Fig. 2.

Mesure des tensions de vapeurs (1^{re} méthode).

- (1) représente une trompe de M. Guichard avec remontage automatique de M. Vernueil par trompe à eau.
- (2) représente une jauge de MacLeod pouvant être séparée ainsi que la trompe du reste de l'appareil au moyen du robinet R_2 .
- (3) représente, en R_1 , un robinet permettant de mettre l'appareil en communication avec l'extérieur.
- (4) représente un manomètre à mercure dont chaque branche avait environ 1^m de hauteur (une graduation en millimètres y est adaptée) et à la suite du manomètre un tube desséchant contenant de l'anhydride phosphorique. L'appareil se termine par deux tubes ouverts A et B.
- (5) représente le manomètre dans lequel se trouve le phosphore.

Le becher-glass était chauffé au moyen d'un four électrique d'une nature spéciale, construit de la façon suivante : on faisait tout d'abord un cylindre de carton d'amiante d'environ 40^{cm} de hauteur et 20^{cm} de diamètre intérieur. A mi-hauteur, on ménageait deux fenêtres opposées

de forme rectangulaire $4^{\text{cm}} \times 8^{\text{cm}}$, de façon à pouvoir regarder par l'une et éclairer par l'autre.

On badigeonnait ce cylindre d'une couche de silicate mélangé d'amiante en poudre. On obtenait ainsi un cylindre très rigide. Ensuite, on enroulait dessus du fil de nickel de $\frac{3}{10}$ de millimètre, en spires équidistantes de $1^{\text{cm}}, 5$ environ.

Le courant qui servait à chauffer (110 volts) le four passait par un rhéostat qui permettait d'en régler l'intensité. La température était donnée par un thermomètre Baudin gradué jusqu'à 460° .

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE.

Remplissage. — On commence par peser une quantité de phosphore en gros grains qu'on introduit par un entonnoir à pointe effilée entrant jusqu'au milieu environ de la chambre de vaporisation. Il faut éviter, dans cette opération, de répandre du phosphore sur les parois du tube C; on ne pourrait plus retirer les petits morceaux adhérents.

Ensuite on rétrécit au chalumeau la partie δ .

On introduit, avant de courber le tube en D, l'alliage sous forme d'une baguette. Pour lui donner cette forme, on l'aspire à l'état fondu dans des tubes de petit diamètre en verre d'Iéna qu'on brise après le refroidissement.

J'ai employé les alliages suivants :

Eutectique Pb Bi à 50 pour 100;

Eutectique Pb Sb à 13 pour 100 Sb.

Cette opération terminée, on chauffe à 500° environ la partie contenant l'alliage, après avoir fait le vide dans l'appareil. Simultanément, on chauffe le phosphore dans une petite étuve à air chaud à 250° . On ne termine cette opération que lorsque la jauge indique un vide de $\frac{1}{100}$ de millimètre se maintenant pendant 1 heure. La durée totale de cette opération exige environ 10 heures.

Ensuite, sans laisser refroidir l'alliage qui, dans le cas où l'on emploie de l'antimoine, briserait le manomètre, au moment de sa solidification, on procède à la chauffe du becher contenant l'azotate.

Le bain employé était le bain classique des azotates de soude et de potasse en quantités équimoléculaires. Ce bain est liquide à 230° et très transparent. Il n'attaque pas le verre de Bohême jusqu'à 500° .

Grâce aux tuyaux flexibles de plomb, on déplace le manomètre et on le plonge dans le bain à 230° .

On agite ce dernier au moyen d'un courant d'air passant bulle à bulle.

On élève ensuite la température.

Dès qu'on aperçoit une dénivellation dans la colonne de l'alliage, on la compense au moyen d'une rentrée d'air par le robinet *r*.

Au moment où les niveaux du petit manomètre sont dans un même plan horizontal, on lit l'heure, la température et la pression sur le manomètre (4). (Au début de l'expérience, on lit la pression atmosphérique et on la relit toutes les heures.)

Pour les pressions dépassant la pression atmosphérique, R est mis en relation avec la canalisation d'air comprimé de la ville.

Lorsque l'expérience est terminée, on coupe le tube au niveau de l'alliage dans sa position horizontale et l'on jauge l'appareil, soit en le pesant plein d'eau, soit mieux en mesurant sur la cuve à mercure le volume d'air qu'il contient.

Voici quels sont les nombres que j'ai obtenus dans ces expériences :

PHOSPHORE ROUGE ORDINAIRE.

TABLEAU I.

*Rapport entre le volume du phosphore calculé au moyen de son poids
et de sa densité et le volume vide total* $= \frac{1}{10}$.

Log. pression.	Pression observée en millimètres.	Température.	Temps.
	Commence } à descendre }	290°	^h ^m 0.00
1,518.....	33	318	0.15
1,732.....	54	342	0.27
1,875.....	75	356	0.33
1,982.....	96	364	0.38
2,025.....	106	368	0.41
2,133.....	136	375	0.45
2,193.....	156	379	0.49
2,240.....	174	382	0.53
2,292.....	196	385	0.55
2,357.....	228	392	0.61
2,406.....	255	395	1. 5
2,451.....	283	396	1.10
2,503.....	319	398	1.18
2,537.....	345	400	1.25
2,568.....	370	401	1.30
2,597.....	396	401	1.40
2,632.....	429	401	1.50
2,665.....	463	402	2.10
2,698.....	500	404	2.25
2,721.....	527	404	2.40
2,747.....	559	404	3.05
2,756.....	571	406	3.40
2,803.....	636	425	3.50
2,862.....	728	430	3.55
2,876.....	753	431	<i>n</i>
2,968.....	931	435	4.05
3,051.....	1127	436	4.20
3,082.....	1210	437	4.28
3,119.....	1317	441	4.38
3,155.....	1431	441	4.55
3,184.....	1528	444	5.15

TABLEAU II.

Rapport entre le volume du phosphore et le volume vide total $= \frac{4}{10}$.

Log. pression.	Pression observée		Temps.
	en millimètres.	Température.	
		285 ⁰	^h ^m 0.00
1,544.....	35	300	0.05
1,707.....	51	320	0.10
1,819.....	66	332	0.15
1,892.....	78	340	0.17
1,973.....	94	345	0.19
2,041.....	110	350	0.22
2,110.....	129	355	0.26
2,170.....	148	360	<i>n</i>
2,230.....	170	365	0.29
2,274.....	188	367	0.31
2,328.....	213	<i>n</i>	<i>n</i>
2,394.....	248	375	0.37
2,426.....	267	378	0.40
2,482.....	304	380	0.42
2,510.....	324	382	0.44
2,542.....	349	385	0.46
2,624.....	421	389	0.52
2,652.....	449	390	0.55
2,682.....	481	392	0.57
2,710.....	513	394	1.00
2,731.....	539	395	1.02
2,796.....	626	399	1.09
2,814.....	653	399	1.12
2,828.....	674	400	1.15
2,855.....	717	401	1.19
2,872.....	746	402	1.22
2,897.....	790	404	1.27
2,912.....	817	404	1.33
2,930.....	852	404	1.38
2,946.....	885	405	1.45
2,964.....	922	406	2.00
2,979.....	953	409	2.10
2,993.....	984	410	2.35
3,006.....	1016	411	2.44
3,019.....	1046	412	2.52
3,038.....	1092	411	3.15
3,050.....	1124	411	3.30

TABLEAU III.

Rapport entre le volume du phosphore et le volume vide total $\frac{dv}{v} = \frac{5}{10}$.

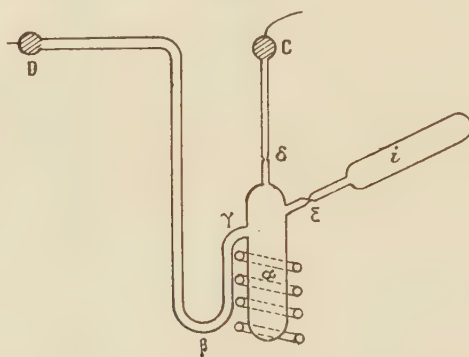
Log. pression.	Pression observée en millimètres.	Température.	Temps.
1,662.....	46	282 ⁰	0.00 ^{h m}
1,819.....	66	299	0.06
1,832.....	68	306	0.08
2,021.....	105	320	0.13
2,107.....	128	326	0.17
2,176.....	150	332	0.20
2,227.....	169	335	0.22
2,298.....	199	341	0.26
2,361.....	230	347	0.30
2,431.....	270	351	0.34
2,456.....	286	355	0.38
2,499.....	316	360	0.41
2,537.....	345	363	0.44
2,574.....	375	368	0.47
2,605.....	403	371	0.50
2,635.....	432	374	0.52
2,664.....	462	377	0.55
2,691.....	491	379	0.57
2,715.....	519	381	0.60
2,741.....	552	383	1.03
2,767.....	586	384	1.07
2,788.....	614	385	1.10
2,810.....	647	386,5	1.14
2,828.....	673	387	1.19
2,848.....	705	388	1.28
2,866.....	736	394	1.32
2,880.....	760	397	1.34
2,905.....	804	399	1.36
2,943.....	878	401	1.41
2,966.....	926	410	1.44
3,058.....	1145	410	1.49
3,079.....	1202	411	2.08
3,089.....	1230	411	2.10
3,103.....	1270	411	2.29
3,111.....	1294	411	2.43
3,124.....	1332	411	3.15

On peut voir par ces trois Tableaux que la tension de vapeur qui s'établit lorsqu'on n'attend pas un temps très long est fonction de la quantité de phosphore introduite dans l'appareil.

La vaporisation du phosphore rouge n'est donc pas, comme celle d'un liquide, un phénomène instantané. Elle comporte un retard d'autant plus grand que la quantité, ou mieux la surface extérieure de l'ensemble des grains est plus petite. Je montrerai par une nouvelle série d'expériences la façon dont j'ai tout de même pu utiliser le dernier de ces Tableaux.

Comme j'étais amené à comparer les tensions de vapeur des différentes variétés de phosphore, il y avait intérêt à reprendre par la même méthode la tension de vapeur du phosphore liquide; en même temps,

Fig. 3.



Mesure des tensions de vapeur du phosphore liquide.

j'obtiendrais des nombres qu'il serait plus légitime de comparer aux tensions de vapeur obtenues pour le phosphore rouge et je pourrais vérifier ma méthode, puisque le point d'ébullition du phosphore liquide est bien connu; c'est ce que je fis. Mais pour cela il importait de changer le bain que j'avais employé jusqu'ici. En effet ce dernier ne fond qu'à 240° ; je lui substituai le bain suivant :

KNO_3	54,84
NaNO_3	18,18
LiNO_3	27,27

qui fond dès 120° , et comme la colonne manométrique était l'eutectique

Bi.....	60 pour 100
Pb.....	40 »

qui fond à 125° , je pouvais commencer mes mesures à basse température.

Le phosphore liquide que j'ai employé était distillé dans le vide. A cet effet, j'avais soudé latéralement à la chambre du manomètre le tube *i*, dont la partie effilée fut fermée à la lampe aussitôt la distillation terminée. Un serpentín en plomb parcouru par un courant (figuré en coupe) permettait de refroidir le phosphore liquide condensé, tout en chauffant le manomètre pour chasser les gaz de l'alliage. Voici les nombres obtenus :

PHOSPHORE LIQUIDE.

TABLEAU IV.

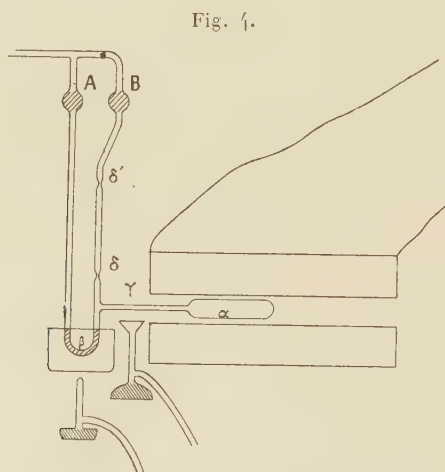
Log. pression.	Pression en millimètres.	Température.
1,113.....	13	145°
1,690.....	49	173
1,851.....	71	184
1,973.....	94	192
2,075.....	119	200
2,130.....	135	205
2,283.....	192	219
2,444.....	278	235 douteux
2,502.....	318	239
2,547.....	353	244
2,578.....	379	247
2,615.....	413	250
2,652.....	449	254
2,682.....	481	257
2,710.....	513	259
2,729.....	536	262
2,782.....	606	268 douteux
2,810.....	646	273
2,846.....	703	275
2,876.....	752	279
2,895.....	786	281
2,910.....	814	283
2,930.....	853	285
3,004.....	1010	295
3,038.....	1092	299
3,098.....	1254	307
3,140.....	1381	312

Le résultat précédent était donc concordant avec celui que l'expérience donne pour le point d'ébullition (280° sous 760^{mm}) puisque je trouve 279° sous 752^{mm} .

Appareil modifié. — J'ai dû abandonner le dispositif expérimental que je viens de décrire. En effet, dans la détermination suivante que j'avais l'intention de faire, en mettant le manomètre dans le bain d'azotates, la partie rétrécie s'est brisée, une explosion s'en est suivie et m'a blessé, ainsi que le garçon de laboratoire Jules Dautezac, qui me secondait avec le plus grand dévouement.

Un tel mode expérimental était donc impraticable au point de vue de la sécurité, quoiqu'il ait donné au point de vue des mesures d'excellents résultats.

Je remplaçai l'ancien appareil par le suivant (*fig. 4*) :



Mesure des tensions de vapeur (2^e méthode).

Le phosphore est contenu dans une chambre α communiquant par un tube γ avec le petit manomètre; en δ et en δ' le tube de verre a été rétréci. La colonne d'alliage située en β est chauffée très fortement vers 500° au moyen d'un bec Bunsen par l'intermédiaire d'une petite étuve à air; cette dernière est simplement formée d'une lame épaisse

d'aluminium, dont l'arête supérieure est bien dressée et peut être rendue horizontale avec un niveau d'eau; elle servira de repère pour le niveau de l'alliage.

En γ , afin d'empêcher toute condensation de phosphore ainsi qu'en δ , j'avais enroulé une toile de cuivre chauffée au rouge sombre à l'aide d'un bec Bunsen à flamme étalée.

Marche de l'expérience. — Pour faire une expérience, il suffisait donc de faire le vide, de chauffer les parties γ , β , comme je viens de l'indiquer, et de sceller les points δ , δ' , en enlevant la partie de l'appareil $\delta\delta'$ désormais inutile. Ensuite, on chauffait la chambre à température constante.

A cet effet, je construisis un four électrique à température très constante.

C'était un bloc cylindrique, en aluminium fondu, percé d'un trou. L'épaisseur des parois (environ 7^{cm}) était telle que la température y était rigoureusement constante. Pour le chauffer, il était entouré d'une première feuille d'amiante, d'une spirale de nickel, puis d'une seconde feuille d'amiante enduite de silicate.

Le remplissage de la chambre s'effectuait de la façon suivante : on introduisait avec un entonnoir effilé le phosphore dans le tube α qui était séparé du reste de l'appareil au milieu de γ . On introduisait ensuite sur le phosphore un petit morceau de coton de verre destiné à empêcher les projections de phosphore, puis on soudait le tube γ au reste de l'appareil.

Voici les nombres que j'ai obtenus pour la continuation des expériences de tension de vapeur :

PHOSPHORE ROUGE ORDINAIRE.

TABLEAU V.

Rapport entre le volume de phosphore et le volume vide total $= \frac{7}{10}$.

Log. pression.	Pression en millimètres.	Température.	Temps.
		°	^h ^m
	»	280	0.00
1,361.....	23	289	0.00
1,579.....	38	306	0.07
1,929.....	85	318	0.12
2,045.....	111	329	0.19
2,164.....	146	336	<i>n</i>
2,243.....	175	342	0.26
2,309.....	204	346	0.29
2,365.....	232	352	0.34
2,439.....	275	358	0.38
2,505.....	320	364	0.42
2,556.....	360	369	0.45
2,605.....	403	374	0.48
2,666.....	464	379	0.53
2,717.....	522	384	0.56
2,755.....	569	387	<i>n</i>
2,817.....	657	393	1.04
2,854.....	715	396	1.08
2,877.....	755	398	<i>n</i>
2,902.....	798	400	1.11
2,926.....	844	402	1.13
2,961.....	915	404	1.16
2,996.....	991	405	1.20
3,019.....	1046	407	<i>n</i>
3,053.....	1131	409	1.25
3,091.....	1235	410	1.31
3,124.....	1333	412	1.39
3,149.....	1410	413	1.52
3,170.....	1482	415	2.15

On voit par ces nombres qui sont comparables à ceux obtenus avec le rapport $\frac{5}{10}$ que la tension de vapeur tend, au delà d'une certaine quantité de phosphore dans le tube, vers une limite. Il valait mieux le mettre en évidence autrement.

Réversibilité de la vaporisation. — Le second appareil que j'ai construit avait, sur le premier, un avantage : c'est qu'il se prêtait bien à l'étude de la réversibilité du phénomène de la vaporisation. M. Georges Lemoine avait déjà démontré expérimentalement ce fait par un procédé indirect. Il était, malgré cela, intéressant de reproduire ce phénomène par une voie directe.

A cet effet, il suffisait d'éteindre le bec chauffant le tube et d'y laisser condenser une petite quantité de phosphore. Ensuite, on chauffait avec de grandes précautions le tube jusqu'au rouge. La pression remontait d'abord, puis redescendait.

Le four étant à 404° , en 1 heure 30 minutes, j'ai obtenu, étant parti de 1320^{mm} , la tension de 922^{mm} .

La fourchette des tensions, par voie croissante et par voie décroissante, était donc à 404° de 7^{mm} , c'est-à-dire que la réversibilité était vérifiée à moins de 1 pour 100 près.

De plus les Tableaux à $\frac{5}{10}$ et à $\frac{7}{10}$ me donnaient, d'après cette démonstration, des valeurs approchées par défaut à environ 1 pour 100 de la tension réelle du phosphore rouge ordinaire.

J'étais ainsi en possession des tensions de vapeur de deux variétés, et j'avais acquis la preuve que, d'après cette dernière expérience, le phosphore rouge ordinaire était bien une variété définie; en effet, il avait été préparé à 280° et avait la même tension de vapeur que celui qui s'était déposé à 404° (en opérant assez vite pour que la transformation dans le solide soit inappréciable, ce qui était le cas, puisque l'expérience dure 5 heures et que la transformation exige 60 heures à 400°).

Phosphore pyromorphique. — En présence de ces faits, j'ai pris la tension de vapeur du phosphore pyromorphique seulement par des tensions croissantes. Il était d'ailleurs impossible pour moi d'opérer autrement. Le phosphore qui se dépose dans la condensation est du phosphore rouge ordinaire, qui se transforme peu à peu en phosphore

pyromorphique d'une façon très lente. Il aurait donc fallu attendre, aux seules pressions que pouvait me donner mon appareil, un temps extrêmement long; il n'y avait pas à songer à catalyser la réaction; il aurait fallu en effet introduire de l'iode, et la tension de l'iodure de phosphore formé serait venue s'ajouter à celle du phosphore. J'ai donc admis, *ce qui est loisible*, étant données les expériences antérieures, que le nombre obtenu par des tensions croissantes avec un tube rempli à $\frac{7}{10}$ était très voisin de la tension vraie. Des expériences d'un autre ordre sur l'échauffement du phosphore ont d'ailleurs confirmé cette façon de voir.

Voici les nombres obtenus avec le phosphore pyromorphique préparé à 420° après 100 heures de chauffage :

TABLEAU VI.

Rapport entre le volume de phosphore (1) et le volume vide total $\frac{dv}{v} = \frac{7}{10}$.

Log. pression.	Pression		Temps.
	en millimètres.		
		Température.	
	Insensible	290 ^o	h m
	Insensible	320	»
1,623.....	42	350	»
2,204.....	160	390	0.00
2,261.....	182	394	0.03
2,369.....	234	400	0.10
2,525.....	335	404	0.18
2,580.....	381	412	0.23
2,673.....	471	417	0.28
2,752.....	565	418	»
2,814.....	653	423	1.08
2,841.....	695	422	1.10
2,912.....	817	425	1.40
3,003.....	1008	430	2.20

(1) Cet échantillon a été refroidi brusquement et le phosphore blanc séparé par distillation à 280° dans le vide.

Voici maintenant les nombres obtenus avec du phosphore pyromorphique préparé en chauffant à 360°, 24 heures, en présence d'iode 0,2 pour 100, $\frac{dv}{v} = \frac{7}{10}$:

TABLEAU VII.

Log. pression.	Pression.	Température.	Temps.
	mm	°	^h ^m
1,301.....	20	345	0.00
1,544.....	35	358	0.08
1,707.....	51	369	0.16
1,991.....	98	376	0.23
2,155.....	143	384	0.31
2,267.....	185	389	0.36
2,436.....	273	398	0.46
2,588.....	338	403	0.53
2,614.....	412	408	0.59
2,731.....	539	414	1.11
2,773.....	593	418	1.16
2,851.....	710	422	1.21
3,019.....	1045	430	1.58

Représentation des résultats. — Afin de comparer entre elles les diverses expériences que je venais de faire, j'ai voulu représenter par des courbes les tensions de vapeur des trois variétés.

A cet effet, étant donnée la rapide croissance de la tension avec la température, j'ai porté en ordonnée le logarithme vulgaire de la pression, et en abscisse la température.

Les premières courbes $\frac{1}{10}$ et $\frac{4}{10}$ montrent bien que la tension définitive du phosphore n'a pas été atteinte. Les courbes $\frac{5}{10}$ et $\frac{7}{10}$ sont très voisines; c'est la dernière que j'ai prise comme tension de vapeur du phosphore rouge ordinaire. Les deux déterminations du phosphore pyromorphique sont très voisines.

Comme les courbes ont sensiblement l'allure parabolique, j'ai été amené à voir si elles différaient notablement d'une parabole logarithmique.

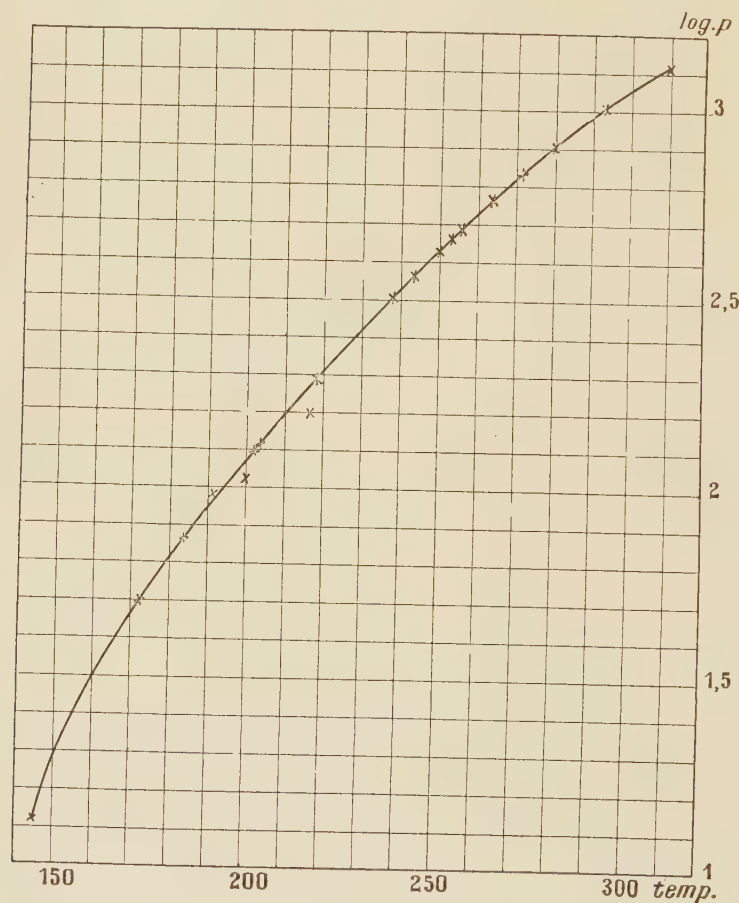
La courbe du phosphore liquide et celle du phosphore rouge ordi-

naire sont représentables par une formule de la forme

$$T = \alpha(LP)^2 + \beta LP + \gamma.$$

La courbe du phosphore pyromorphe est sensiblement une ligne droite. Ayant été amené à extrapoler les résultats, j'ai préféré la méthode graphique à la méthode analytique.

Fig. 5.



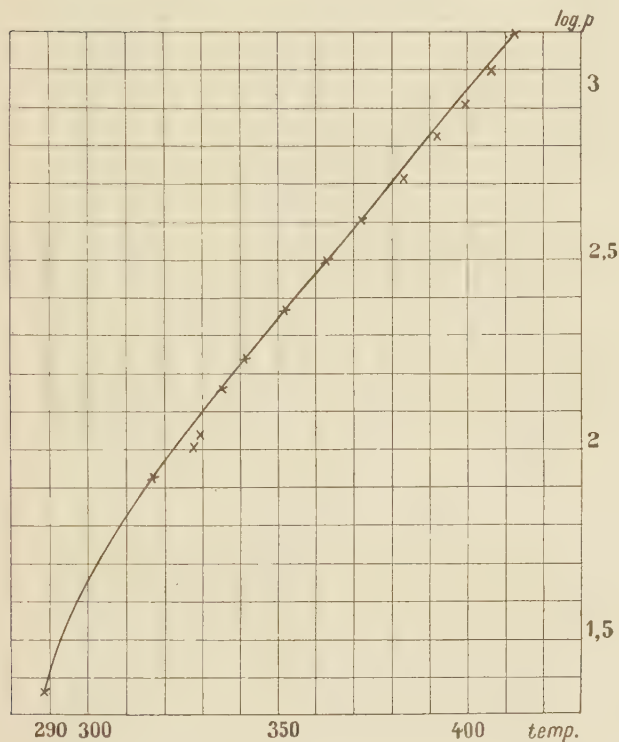
Courbe de tension de vapeur du phosphore liquide.

Cette dernière entraînait à des calculs très compliqués pour avoir le point d'intersection des courbes, et sa précision était illusoire, puisqu'elle était très supérieure à celle de mes expériences ; la méthode

graphique que j'ai employée est la construction classique d'une parabole dont on connaît la direction de l'axe et trois points.

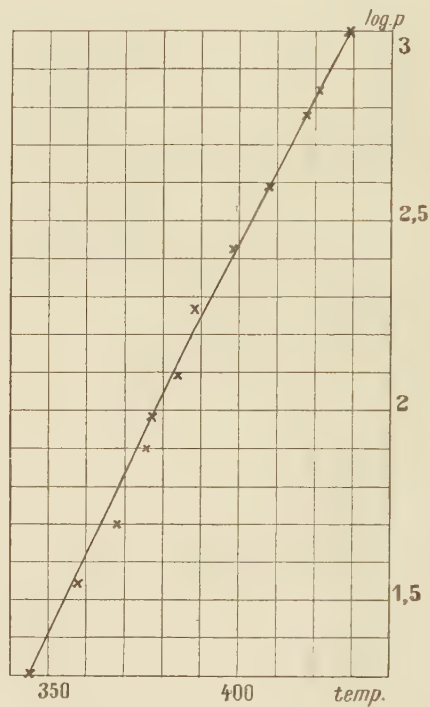
Je trouvais ainsi deux points d'intersection intéressants : 1° le point d'intersection entre les courbes des phosphores rouge et pyromorphique α ; 2° le point d'intersection entre la courbe du phosphore rouge et celle du phosphore liquide β .

Fig. 6.



Courbe de tension de vapeur du phosphore rouge ordinaire.

Fig. 7.



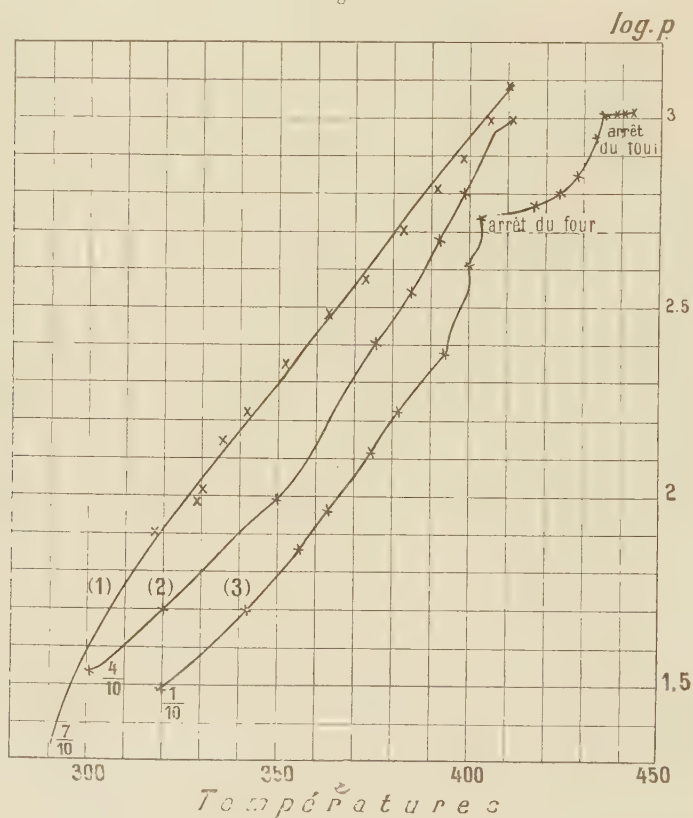
Courbe de tension de vapeur du phosphore pyromorphique.

Le point β différerait d'environ 20° du point de fusion du phosphore rouge ordinaire, trouvé expérimentalement. D'après la Thermodynamique, les variétés les plus stables ont les plus faibles tensions de vapeurs (¹); or, au-dessus du point β , la courbe du phosphore liquide

(¹) NERNST, *Theoretische Chemie*, édition française publiée par Hermann, t. I, p. 107.
J.

passé au-dessous de celle du phosphore rouge ; donc, comme l'avait prévu Chapman, sans faire la mesure, le phosphore liquide doit être la forme stable à haute température ; c'est ce qu'a pleinement confirmé l'expérience, puisque le phosphore rouge fondu est incolore, et que le point de fusion ne diffère que de 20° du point triple, calculé d'après les tensions de vapeur à basse température ; cet accord m'a paru très suffisant, étant donnée l'extrapolation hardie que j'avais faite.

Fig. 8.



Tensions de vapeur du phosphore rouge ordinaire. Influence de la quantité de phosphore.
Rapport entre le volume du phosphore et le volume vide :

$$(1) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{7}{10}, \quad (2) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{4}{10}, \quad (3) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{1}{10}.$$

Le point α indiquait l'existence, vers 450° , d'un point triple non encore signalé par aucune théorie de phosphore. Les expériences qui vont suivre ont été suggérées par l'essai de la vérification de ce point.

CHAPITRE V.

LES POINTS DE TRANSFORMATION.

Il existe, parmi les appareils de mesure employés dans l'industrie métallurgique, un enregistreur photographique dû à MM. Le Chatelier et Saladin (¹). Le principe de l'appareil est le suivant. Deux galvanomètres reçoivent le même faisceau lumineux, issu d'un point très brillant, de diamètre très faible. Le faisceau lumineux, avant d'arriver sur le second galvanomètre, est renversé par un prisme destiné à transformer en déplacements verticaux les déplacements horizontaux du faisceau lumineux. Au foyer du point lumineux, par rapport à ce système optique, se trouve une plaque photographique. Un des galvanomètres donne l'abscisse et l'autre l'ordonnée. Cet appareil permet donc d'enregistrer deux phénomènes électriques, l'un en fonction de l'autre.

Pour observer un point de transformation, on enregistre la différence entre la température du corps A et celle d'un corps B ne subissant pas de transformation en fonction de la température (Roberts Austen).

A cet effet, l'un des galvanomètres est mis en communication avec une pince thermo-électrique, et l'autre avec un élément thermo-électrique dont une soudure est en A, l'autre en B (*voir* la figure).

Dans le cas présent, les couples que j'ai employés étaient en cuivre et en constantan, gradués au moyen des points de fusion de l'étain et de l'antimoine.

Le phosphore était enfermé dans un tube de verre d'Iéna à parois très épaisses, à la base duquel j'avais soudé, par une soudure intérieure, un tube de petit diamètre fermé à l'une de ses extrémités.

(¹) SALADIN, *Revue de Métallurgie*; Catalogue de la maison Pellin.

Le petit tube recevait à son intérieur la pince donnant la température et le pôle A de l'élément thermo-électrique.

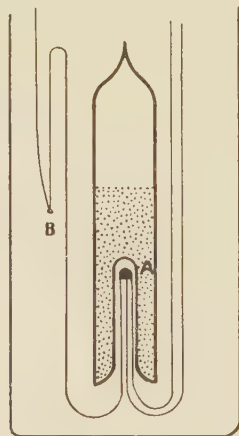
Fig. 9.



Schéma du galvanomètre double.

A l'extérieur du gros tube, et séparé de ce dernier par un carton d'amiante, afin qu'il n'y ait aucune influence venant du phosphore, se trouvait l'autre soudure B de l'élément.

Fig. 10.



Détermination des points de transformation du phosphore.

Le tube était rempli de phosphore rouge ordinaire et scellé une fois vide d'air. Le tout (tube et pincettes) était placé dans un large cylindre

de fer, dans lequel on tassait du sable très pur, calciné au préalable. On éloignait soigneusement du métal les couples, afin que les points de transformations de l'acier doux ne viennent point perturber les résultats.

L'ensemble était introduit dans un four électrique à résistance, que je chauffais en mettant le rhéostat, dès le début de l'expérience, à sa position définitive. En effet, si j'avais chauffé progressivement le four, chaque changement de plot aurait amené une discontinuité.

ÉCHAUFFEMENT DU PHOSPHORE ROUGE ORDINAIRE.

Première expérience. — Il y a absorption de chaleur jusqu'au point (550°), puis nouvelle absorption jusqu'au point γ . En β nouvelle absorption (610°) correspondant à la liquéfaction.

Fig. 11.



Échauffement du phosphore rouge ordinaire (1^{re} expérience).

Le tube ayant fait explosion, je n'ai pu avoir le refroidissement dans cette expérience.

Deuxième expérience (faite avec un shunt différent). — Échauffement et refroidissement du phosphore rouge ordinaire :

Cette expérience donne pour l'échauffement une concordance absolue avec la précédente, deux points de transformation, l'un à 550° , l'autre à 610° .

La transformation inverse ne donne lieu qu'à un phénomène sensible, celui de la solidification sans transformation en δ vers 580° .

Troisième expérience. — Le point que je trouvais différait de 100° du point prévu par la théorie, au moyen des courbes de tensions de vapeur. J'ai voulu voir si, en catalysant par l'iode (0,2 pour 100),

Fig. 12.

Échauffement et refroidissement du phosphore rouge ordinaire (2^e expérience).

j'avais la transformation du phosphore pyromorphique en phosphore rouge ordinaire. L'expérience a pleinement réussi. Le point que

Fig. 13.

Échauffement du phosphore rouge ordinaire en présence de 0,2 pour 100 d'iode (3^e expérience).

j'ai obtenu en α se trouve à 460° , et ne diffère que de 10° du point trouvé par les tensions de vapeur.

Quatrième expérience. — L'échauffement du phosphore pyromorphique ne devait pas présenter la courbure dirigée vers le bas, qui correspondait à une absorption de chaleur. Elle devait présenter les deux points de transformation. Comme il n'y avait pas d'iode, le

Fig. 14.

Échauffement et refroidissement du phosphore pyromorphique (4^e expérience).

retard devait être le même ; j'ai trouvé 555° pour α et 610° pour β .

Il y avait donc une grande concordance entre les deux méthodes (tensions de vapeur et températures de transformations) et les extrapolations hardies que j'avais faites étaient justifiées par l'expérience.

Les états cristallins du phosphore. — Le phosphore liquide cristallise en phosphore blanc : l'étude de ces cristaux a été l'objet de nombreux travaux [Lowy Smith ⁽¹⁾, Douglas Hermann et Story Maskell ⁽²⁾, Retgers ⁽³⁾, Engel ⁽⁴⁾, Mitscherlich ⁽⁵⁾].

La seule forme cristalline que l'on connaisse du phosphore rouge

⁽¹⁾ *Bull. de la Soc. chim.*, t. XX, 1873, p. 530.

⁽²⁾ *Berichte*, t. VI, 1873, p. 1415.

⁽³⁾ *Z. an. Chem.*, t. V, 1893, p. 210.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, 1876, p. 2.

⁽⁵⁾ MITSCHERLICH, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXIV, 1823, p. 264.

ordinaire est le phosphore cristallisé dans le plomb de Hittorf et cristallisé dans le bismuth de Stock et Gomolka.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur le système cristallin qui est très difficile à déterminer, les échantillons étant toujours corrodés par le traitement de l'isolement.

Il est probable que le phosphore rouge préparé par chauffage du phosphore liquide au-dessus de 200° , ou refroidissement de ce dernier au-dessous de 610° , se dépose en cristaux ultramicroscopiques ayant un grand pouvoir de cristallisation spontanée et une vitesse négligeable de cristallisation. En effet, on voit le liquide blanc jaunir, puis brunir et se foncer, sans jamais voir de cristaux perceptibles, quelle que soit la lenteur avec laquelle on transforme le phosphore liquide. (Ce criterium est aussi celui du corps amorphe, mais le dégagement de chaleur qui se produit au moment de la solidification du phosphore liquide à 580° montre bien qu'on se trouve en présence d'une cristallisation.)

Deux expériences viennent confirmer cette façon de voir :

1° La récente expérience de Siedentopf ⁽¹⁾, qui a montré que, sous l'action de la lumière ultraviolette, le phosphore rouge naissant est ultramicroscopique ;

2° La possibilité, en broyant le phosphore sous l'eau, d'obtenir des solutions colloïdales.

Le phosphore pyromorphique est certainement cristallisé ; on le voit, en chauffant pendant 8 jours le phosphore rouge ordinaire vers 300° en présence d'iode. On peut observer, après avoir chassé par distillation l'iodure de phosphore, qu'il est formé d'aiguilles cristallines très minces, rouge clair, visibles au microscope, trop petites pour être mesurées.

(¹) *Berichte*, t. XLIII, p. 692-694.

CHAPITRE VI.

THÉORIE DES TRANSFORMATIONS DU PHOSPHORE.

Je vais maintenant exposer la théorie que j'ai déduite des expériences que je viens de citer.

Variétés allotropiques. — Il y a trois variétés allotropiques de phosphore solide :

- 1° Phosphore blanc solide ;
- 2° Phosphore rouge ordinaire ;
- 3° Phosphore pyromorphique ;

Donc trois phosphores solides, plus un phosphore liquide et un phosphore gazeux.

Le phosphore liquide est en équilibre à haute température au-dessus de 610°. Le phosphore rouge ordinaire est stable entre 450° et 610°.

Le phosphore pyromorphique est stable à basse température au-dessous de 450°.

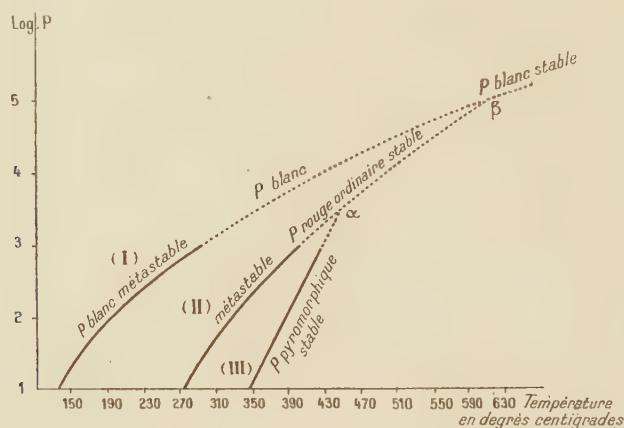
Propriétés physiques du phosphore.

	Vapeur.	Liquide.	Phosphore blanc.	Phosphore rouge ordinaire.	Phosphore pyromorphique.
Densité.....	D ₅₀₀ = 4,35	D ₁₀₀ = 1,69	D ₀ = 1,82	D ₀ = 2,18	D ₀ = 2,37
Forme cristalline.....			Cubique	Rhomboédrique (?)	Inconnu
Couleur.....	Incolore	Incolore	Incolore	{ Violet à l'état compact Jaune à l'état divisé }	{ Rouge clair
Point de fusion.....			44°	610°	Inconnu
Point de transformation..	{	En P rouge ordinaire, 610°		En P pyrom., 450°	En rouge ordinaire, 450°
				En liquide, 610°	
Région de stabilité.....	{ Toutes les températures	Au-dessus de 610°	Certainement pas au-dessus de 44°	{ Entre 450° et 610°	{ Au-dessous de 450°

Voici quels sont les effets thermiques qualitatifs qui se produisent lorsqu'on passe d'une variété à l'autre au voisinage du point triple, c'est-à-dire d'une façon réversible :

Lorsqu'on passe du phosphore pyromorphique au phosphore rouge ordinaire, par des températures croissantes aux environs de 450° , il y a absorption de chaleur.

Fig. 15.



Courbes de tensions du phosphore liquide, du phosphore rouge ordinaire et du phosphore pyromorphique.

Lorsqu'on passe du phosphore rouge ordinaire au phosphore liquide, il y a de nouveau absorption de chaleur.

D'après la théorie très succincte que je viens d'exposer, il semblerait qu'on ne dût conserver que le phosphore pyromorphique à basse température, que le phosphore rouge ordinaire entre 450° et 610° , et que le phosphore liquide à haute température. Mais c'est là un schéma idéal, qui ne serait vrai que si l'équilibre s'établissait instantanément. Dans la réalité, on connaît les trois variétés à basse température, car des résistances passives s'opposent au retour à l'état d'équilibre qui est le phosphore pyromorphique.

Afin de montrer dans chaque cas par quelles résistances passives l'équilibre théorique est empêché, je vais considérer successivement chaque variété, et je rappellerai quel est le rôle que jouent les cataly-

seurs; j'expliquerai, au fur et à mesure, les résultats expérimentaux déjà signalés, soit dans les travaux antérieurs, soit dans ce Mémoire.

Phosphore liquide. — Le phosphore liquide n'est en équilibre qu'au-dessus de 610° , comme cela résulte de sa fusion à l'état de liquide incolore (Chapman) et de l'extrapolation des courbes de tension de vapeur (*voir précédemment*).

On peut conserver le phosphore liquide obtenu en refroidissant brusquement la vapeur, à condition de maintenir la température suffisamment basse (Schrötter). Si on élève la température, le phosphore liquide hors d'équilibre quitte vers 200° la forme liquide et se transforme en phosphore rouge ordinaire, en suivant les lois d'une réaction explosive (Lemoine, Hittorf, Schenk).

En présence d'une trace d'iode (Brodie), la température où commence cette réaction est abaissée à 160° . Dans aucune expérience connue on ne passe du phosphore liquide au phosphore pyromorphique sans passer par le phosphore rouge ordinaire.

Pour obtenir le phosphore liquide il y a, outre la fusion du phosphore blanc, plusieurs méthodes : 1° une méthode irréversible qui est le refroidissement brusque de la vapeur; 2° une méthode réversible qui est le chauffage au-dessus de 610° du phosphore rouge ordinaire. Le point représentatif du phosphore suit la courbe II jusqu'en β et prend en β la courbe I.

Phosphore rouge ordinaire. — Le phosphore rouge ordinaire est en équilibre entre 450° et 610° . Cela résulte des expériences de Cohen et Olie, qui ont montré que par des températures croissantes la densité du phosphore à partir de 450° diminue avec le temps, et des miennes dans lesquelles j'ai montré que le phosphore liquide refroidi avait comme densité 2,26 au lieu de 2,37.

Il y a, de même que pour le phosphore liquide, plusieurs façons d'obtenir le phosphore rouge ordinaire : 1° une méthode irréversible, qui

est celle que je viens d'indiquer plus haut à partir du phosphore liquide instable ; 2° une méthode réversible que j'ai également signalée par refroidissement du phosphore liquide stable ; 3° la méthode réversible décrite par MM. Cohen et Olie, dans laquelle le point représentatif quitte la courbe III pour aller en passant par le point α sur la courbe II.

Les phénomènes sont rendus très lents par de grandes résistances passives. Ainsi, dans cette dernière méthode, qui consiste à passer par voie réversible du phosphore pyromorphique au phosphore rouge ordinaire, l'état physique du phosphore joue un grand rôle. La division du phosphore est un facteur important. Troost et Hautefeuille ont obtenu à 580° du phosphore de densité 2,34, c'est-à-dire que le point figuratif était sur la courbe III entre α et β . Comme je l'ai montré par l'étude des courbes d'échauffement, l'iode facilite la transformation du phosphore pyromorphique en phosphore rouge ordinaire.

Phosphore pyromorphique. — Le phosphore pyromorphique est en équilibre au-dessous de 450°. Cela résulte de mes expériences sur la densité, qui ont été confirmées par MM. Cohen et Olie, et de l'extrapolation des courbes de tension de vapeur, confirmées par l'étude de l'échauffement du phosphore.

Il y a deux façons d'obtenir le phosphore pyromorphique :

1° En partant du phosphore rouge ordinaire par voie irréversible (*voir* p. 13) : le point représentatif quitte la courbe II vers 400° et va se placer sur la courbe III. Cette transformation n'est réalisable qu'avec du phosphore pulvérisé. Elle est extrêmement lente avec du phosphore en gros morceaux (Troost et Hautefeuille). L'action d'une trace d'iode la rend possible vers 280°.

2° En partant du phosphore rouge ordinaire par voie réversible : en refroidissant très lentement le phosphore chauffé à haute température et transformé à cette température, ou bien en recuisant le phosphore fondu et refroidi à des températures inférieures à 450°, on obtient du phosphore de grande densité. Le point figuratif passe dans cette trans-

formation de la courbe II sur la courbe III en passant par le point α dans le sens $\beta\alpha\gamma$.

Perturbation de M. G. Lemoine. — On peut, cette théorie étant admise, donner, au moyen des expériences que j'ai exposées sur les tensions de vapeur, une explication de la perturbation découverte par M. Lemoine.

Ce savant a montré qu'à 447° la tension de vapeur définitive du phosphore rouge ordinaire était atteinte en passant par des valeurs croissant, puis décroissant avec le temps. J'ai montré que la tension définitive du phosphore rouge ordinaire, surtout pour de faibles quantités, était très lente à s'établir. Mais à 447° le phosphore rouge solide se transforme en phosphore pyromorphique en quelques heures. Ce dernier a une tension plus faible que le phosphore rouge ordinaire.

Le mécanisme est dès lors très simple à saisir. La tension croît lentement jusqu'à la tension longue à établir du phosphore rouge ordinaire ; puis la transformation s'effectuant dans le solide, du phosphore rouge ordinaire en pyromorphique, la tension finale obtenue est celle plus petite de cette dernière variété ; d'où l'existence d'un maximum où l'appareil contient encore du phosphore rouge ordinaire et sa vapeur *saturée*.

La théorie que je viens de présenter rend compte de tous les faits expérimentaux connus sur les transformations du phosphore. Elle est conforme à la Thermodynamique et en particulier à la doctrine des phases. Elle ne fait appel qu'à l'hypothèse des faux équilibres, frottements chimiques ou résistances passives, qui est admise par toutes les écoles de chimistes.



SECONDE PARTIE.

LES PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

CHAPITRE I.

PHOSPHURES D'ÉTAIN.

Pelletier⁽¹⁾ le premier a constaté qu'en projetant du phosphore sur l'étain fondu on parvenait à fixer ce dernier sur le métal qui prenait l'aspect de l'argent. L'augmentation de poids de l'étain par suite de cette fixation atteignait 13 pour 100.

Après Pelletier, Schrötter⁽²⁾, Vigier⁽³⁾, Emmerling⁽⁴⁾, Kunzel⁽⁵⁾ ont constaté cette absorption du phosphore par l'étain fondu ou par l'étain en poudre chauffé dans la vapeur du métalloïde. Ils ont ainsi préparé, soit des culots fondus, soit des poudres qui n'avaient pas le caractère de composés définis.

En traitant par des réactifs chimiques les culots à faibles teneurs au-dessous de 5 pour 100, Natanson et Vortmann⁽⁶⁾ Raag⁽⁷⁾, Stead⁽⁸⁾

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. I, 1789, p. 105; t. XIII, 1792, p. 120.

(²) *Ber. Wien. Akad.*, 1849, p. 301.

(³) *Bull. Soc. chim.*, 1^{re} série, t. II, 1861, p. 5.

(⁴) *Ber.*, t. XII, p. 155; *J. B.*, 1879, p. 233.

(⁵) *Dingl.*, t. CCLXX, p. 166; *J. B.*, 1888, p. 2654.

(⁶) *Ber.*, t. X, p. 1460.

(⁷) *Oesterr. ch. Z.*, t. I, p. 94.

(⁸) *J. Soc. chem. ind.*, t. XVI, p. 206.

ont annoncé avoir isolé des cristaux correspondant aux formules Sn^5P^2 , Sn^2P , Sn^3P^2 .

Schrötter, Emmerling, Natanson et Vortmann ont, par phosphuration de la poudre d'étain, préparé des produits répondant aux formules SnP , SnP^2 . Il n'était pas vraisemblable que dans les culots à basse teneur coexistassent trois composés différents en présence de l'étain libre. C'est pourquoi j'ai repris complètement l'étude du système phosphore-étain.

Préparation des échantillons. — Afin d'obtenir la combinaison du phosphore et de l'étain, j'ai dû opérer de plusieurs façons différentes, suivant qu'il s'agissait de préparer des culots contenant moins de 13 pour 100 de phosphore, ou au contraire des culots à teneur élevée.

L'étain dont je me suis servi était de l'étain chimiquement pur, grenailé, contenant des traces d'oxyde; afin de préparer les culots à faible teneur, je fondais de l'étain dans un creuset et je le chauffais vers 600° , puis j'y introduisais un tube en verre d'Iéna, fermé à sa partie supérieure et contenant du phosphore rouge. Sous l'action de la chaleur, le phosphore se volatilisait et venait s'absorber en partie dans l'étain. Lorsqu'il ne restait plus de phosphore dans le tube, on éteignait le four (petit four Mecker) et on laissait refroidir. Par ce procédé, le culot le plus riche en phosphure que j'aie obtenu titrait 12 pour 100 de phosphore.

Afin de dépasser cette proportion j'introduisis, dans des tubes en verre d'Iéna que je vidai d'air à la trompe à mercure, un mélange de phosphore et d'étain en quantités calculées.

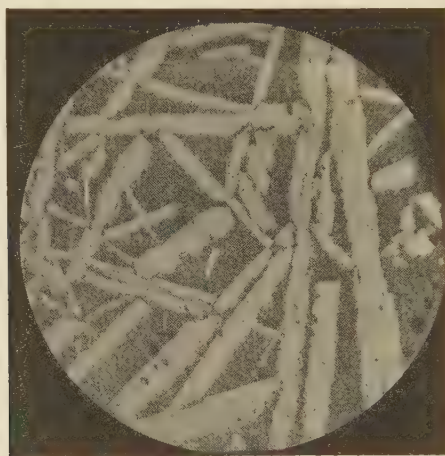
Le phosphore que j'employai pour cette opération était le phosphore rouge en gros grains très pur que j'ai déjà décrit. Comme il régnait dans les tubes une très forte pression alors qu'on les chauffait, je dus employer l'artifice, que j'ai signalé plus haut, du tube de fer rempli de sable. La température du four électrique à résistance était

portée à 750° et maintenue pendant 10 heures. Je pus obtenir par cette méthode un culot fondu titrant 40 pour 100 de phosphore.

Résultats obtenus. Métallographie. — Quand la teneur en phosphore ne dépasse pas 0,5 pour 100, l'étain phosphuré ne contient pas de cristaux visibles au microscope. Une surface polie examinée au microscope ne diffère de l'étain pur que par sa plus facile oxydabilité.

Il est en effet impossible d'obtenir un beau poli de la surface de cette préparation.

Fig. 16.



A 4,2 pour 100 de phosphore, on aperçoit sur la surface polie de la préparation de grandes aiguilles brillantes visibles à l'œil nu, ayant jusqu'à 1^{cm} de longueur, attaquables par un séjour prolongé dans les acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique étendus, mais moins attaquables que le fond. Ce dernier est constitué, soit par une solution solide à faible teneur de phosphore, soit par un eutectique dont la composition est très voisine de l'étain pur. En effet, comme l'a constaté Stead, le point de solidification finissante ne diffère pas sensiblement de celui de l'étain pur.

A 7,3 pour 100 de phosphore, l'aspect est le même que précédemment, mais la proportion des cristaux a augmenté, en même temps que

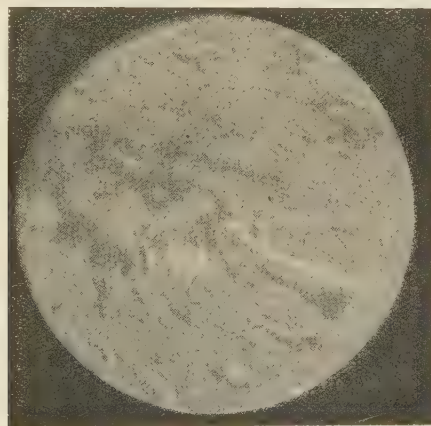
la surface occupée par le fond attaquable a diminué (voir *fig. 16*). En observant avec un plus fort grossissement les cristaux, on constate qu'ils

Fig. 17.



ont l'aspect de grandes aiguilles allongées, traversées dans le sens de la longueur par de grandes stries, dues à des inclusions d'étain ou bien à des plans de clivage (*fig. 17*).

Fig. 18.

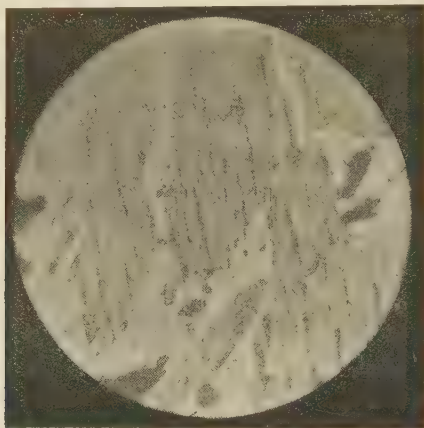


A 14,8 pour 100 de phosphore, proportion qui correspond à Sn^3P^2 , on peut encore distinguer dans l'échantillon une surface très notable formée d'étain libre ; à 16,5 pour 100, proportion qui correspond

à Sn^4P^3 , la surface polie est absolument homogène; à 20 pour 100, qui correspond sensiblement à SnP , de petits cristaux gris, inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, apparaissent sur le fond qui est constitué par de grandes lames très minces et serrées les unes contre les autres (*fig. 18*).

A 27 pour 100, qui correspond à la formule Sn^2P , la proportion du composé gris inattaquable par l'acide chlorhydrique a augmenté (*fig. 19*).

Fig. 19.

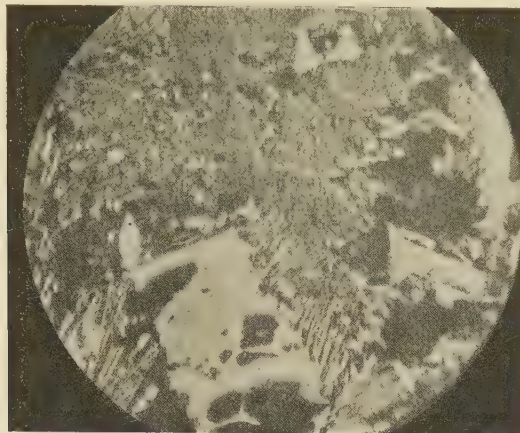


A 34 pour 100, qui correspond à la formule SnP^2 , on distingue sur la surface polie, après attaque au moyen de l'acide chlorhydrique, une grande quantité de composé inattaquable (*fig. 20*). Certains cristaux ont une dimension plus grande que ceux qui forment le fond; ce dernier a l'aspect d'un eutectique et l'on peut y distinguer des lignes concourant en un même point, qui font penser que cet eutectique ne s'est pas formé par solidification d'un liquide, mais qu'il provient de la cristallisation d'une solution solide, et que les lignes que je viens de signaler sont la trace des cristaux de premier dépôt; le phénomène serait analogue à la formation de la perlite dans l'acier.

J'ai essayé de le mettre en évidence en trempant le tube de verre, au moyen du dispositif que j'ai déjà décrit; mais au moment de son contact

avec l'eau, le tube faisait explosion et son contenu était projeté dans tous les sens.

Fig. 20.



A 40 pour 100 la surface polie de certaines parties du culot est homogène, mais l'ensemble du culot n'est pas de composition constante. La partie supérieure du culot est caverneuse et souillée de phosphore pyromorphique, et la partie inférieure contient encore des parties attaquables par l'acide chlorhydrique.

Isolement des composés définis. — De cette étude métallographique il résultait que les composés précédemment décrits Sn^5P^2 , Sn^3P^2 , Sn^2P , SnP , SnP^2 , n'étaient pas des composés définis, mais qu'au contraire Sn^4P^3 semblait être un des composés, et qu'il existait un phosphure d'étain de composition supérieure à SnP^2 .

Afin d'être certain de ce fait, la méthode chimique, qui consistait à dissoudre un des composés en laissant l'autre inattaqué, devait être essayée.

Premier composé. — La méthode de Stead qui attaquait l'étain par l'acide azotique étendu, avait l'inconvénient d'attaquer fortement le composé cristallisé après un contact un peu long et de n'attaquer l'étain que trop lentement pour être certain d'une séparation complète.

La méthode de Raag, par dissolution dans le mercure de l'étain, donnait des cristaux souillés de l'amalgame d'étain qui y adhérait fortement, même après un lavage avec du mercure bouillant.

J'ai profité, pour isoler les cristaux du composé défini, de la propriété que possède l'étain de se dissoudre dans le sulfure de sodium.

Je partais d'une solution de soude du commerce saturée par l'hydrogène sulfuré ; j'y dissolvais à chaud 5 pour 100 de son poids de soufre.

Le liquide ainsi obtenu était placé dans un vase, à l'intérieur duquel se trouvait un petit cristalliseur. L'échantillon était pendu dans le liquide par un fil de platine mis en communication avec le pôle positif d'un accumulateur.

Le pôle négatif de ce dernier était relié à une lame d'étain plongeant dans le bain de sulfure.

L'intensité du courant était réglée à 0,5 ampère ; on obtenait ainsi des petites paillettes métalliques qui tombaient dans le cristalliseur.

Les petits cristaux étaient lavés à l'eau froide par décantation, puis passées rapidement à la soude étendue et à l'acide azotique étendu. Ensuite ils étaient séchés dans le vide sulfurique. J'ai pu de cette façon isoler des cristaux provenant de deux échantillons à 4,2 pour 100 et 7,3 pour 100 de phosphore.

Les nombres obtenus dans cette analyse furent les suivants :

Culot à 7,3 pour 100 :

P pour 100.....	16,23
-----------------	-------

Culot à 4,2 pour 100 :

P pour 100.....	15,91	15,90
Sn.....	84,03	84,21

Théorie pour Sn^4P^3 :

P pour 100.....	16,3
Sn.....	83,7

Le résultat obtenu par l'isolement chimique des cristaux concordait bien avec l'étude des culots par la métallographie.

Deuxième composé. — La méthode d'attaque des composés supérieurs à 16 pour 100 était tout indiquée par l'étude métallographique. Le composé plus riche en phosphore que Sn^4P^3 n'est pas attaqué par HCl concentré, ainsi que je l'ai montré précédemment.

En traitant par HCl concentré le culot à 27 pour 100 de phosphore, on le voit se recouvrir d'un solide jaune, puis l'attaque cesse; mais si l'on dissout dans la potasse l'hydruide de phosphore formé, on peut continuer le traitement.

Par des attaques alternées à l'acide chlorhydrique et à la potasse étendue de son volume d'eau et chaude, je suis parvenu à isoler des petits cristaux à aspect métallique gris foncé.

Voici les résultats de l'analyse pour les produits que j'ai isolés :

Culot à 27 pour 100 (produit isolé) :

Sn	56,1
P	41,4

Culot à 34 pour 100 (produit isolé) :

Sn	55,4
P	45,1

Ces échantillons donnaient pour le phosphore des nombres un peu forts, car j'avais constaté au microscope des petits grains rouges provenant du phosphore condensé pendant le refroidissement. L'échantillon suivant a été isolé par la méthode suivante, puis traité par l'acide azotique étendu de son volume d'eau à 50, qui ne l'attaque que très lentement.

L'analyse m'a donné :

Sn	56,6
P	43,1

alors que la théorie donne pour SnP^3 :

Sn	56,2
P.....	43,8

Méthodes d'analyse. — Pour effectuer les analyses dont je viens de donner le résultat, j'ai employé la méthode classique suivante :

Le composé était mélangé (après pulvérisation dans le cas d'un culot) avec 6 fois son poids d'un mélange de 1 partie de soufre pour 4 de carbonate de soude. Le tout était introduit dans un creuset de porcelaine et chauffé doucement pour commencer, ensuite au rouge pour finir. On reprenait par l'eau, on filtrait et l'on précipitait le sulfure d'étain par l'acide acétique. Ce dernier était filtré, grillé et pesé à l'état de SnO^2 . Le phosphore était précipité à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Dans tous les cas, j'ai repris le résidu de SnO^2 que j'ai traité par la soude fondue, puis traité par l'acide azotique, et, dans le liquide filtré, j'ai recherché le phosphore par le molybdate d'ammoniaque. J'ai toujours constaté la présence de traces du métalloïde, mais le poids de phosphomolybdate d'ammoniaque n'a jamais dépassé 3^{mg} , ce qui indique une quantité négligeable de phosphore.

Propriété de Sn^4P^3 . — Ce composé se présente sous la forme de paillettes métalliques, ayant l'éclat de l'argent lorsqu'elles sont fraîchement préparées.

Au bout de quelques jours, elles se ternissent dans l'air humide.

Dans l'oxygène sec elles se recouvrent à 300° d'une couche de phosphate d'étain qui les protège contre une attaque ultérieure.

L'eau de chlore les attaque. Le brome les dissout, la vapeur d'iode les colore très faiblement en jaune. Elles brûlent dans un courant de chlore vers 300° , en donnant du chlorure stannique et du chlorure de phosphore.

La potasse chaude les attaque avec un dégagement d'hydrogène phosphoré. La potasse fondue les oxyde avec incandescence.

Il y avait intérêt à voir, à titre d'indication, à quelle température le composé Sn^4P^3 commence à se dissocier. A cet effet j'ai enfermé dans des tubes minces en verre d'Iéna ce composé, puis j'ai scellé les tubes dans lesquels j'avais fait le vide à la trompe à mercure. En les chauffant progressivement, j'ai constaté qu'à 480° le phosphore commençait à distiller. Il devait en résulter l'instabilité de ce composé à haute température.

En effet, en chauffant un alliage à environ 8 pour 100 de phosphore, j'ai obtenu, après une chauffe de 5 heures à 1400° , un culot qui ne contenait plus de phosphore décelable par le molybdate d'ammoniaque.

On ne peut fondre ce corps sous la pression atmosphérique. Sous pression de vapeur de phosphore, il est déjà fondu à 620° . Sa densité est de 5,18 à 0° prise par la méthode du flacon avec de l'eau comme liquide.

Propriétés de SnP^3 . — Ce composé se présente en petits cristaux gris, dont les facettes sont abîmées et ne permettent pas la mesure des angles; son aspect est celui de silicium cristallisé. Il se distingue du précédent par sa plus facile oxydabilité. L'acide azotique fumant le détruit avec incandescence. En frottant sur une meule en carborandum un culot à 30 pour 100 de phosphore, il se produit une gerbe d'étincelles, ce qui met en évidence l'oxydabilité du composé SnP^3 qui y est contenu. A l'air humide il reste inattaqué, alors que le précédent phosphure Sn^4P^3 , qui par d'autres moyens était moins oxydable, se ternit rapidement dans les mêmes conditions.

Je n'ai pu prendre son point de fusion, puisque je n'ai jamais pu obtenir de culot à plus de 40 pour 100 de phosphore exempt de métal-loïde libre. La densité à 0° est de 4,10.

Il commence à se dissocier à 415° en phosphore et phosphure Sn^4P^3 .

Phosphure de Rose. — H. Rose (1) avait obtenu par décomposition,

(1) *Ann. Pogg.*, t. XXIV, 1832, p. 159.

au moyen de l'eau, du composé 3SnCl^2 , 2PH^3 , une poudre jaune répondant à la formule SnP^3 . Ce composé doit être le même que je viens de décrire, mais sous un état différent; un fait analogue se présente dans la chimie des sulfures; ainsi le sulfure d'antimoine obtenu par précipitation est rouge, tandis que celui obtenu par voie sèche est noir.

CHAPITRE II.

PHOSPHURES DE NICKEL.

Dans un travail récent, Constantinow (*loc. cit.*) a repris l'étude de système nickel-phosphore par voie métallographique et par l'analyse thermique. Il a été amené à prévoir ainsi l'existence des composés Ni^2P , Ni^5P^2 , Ni^3P . Le premier a été obtenu à l'état cristallisé par Marroneau (*loc. cit.*) dans l'action du nickel sur le phosphure de cuivre au four électrique.

Aucun des deux derniers n'a été obtenu par voie chimique à l'état cristallisé. Ils ne sont connus que sous forme de culots fondus. Dans l'action du phosphore sur le nickel on ne peut dépasser, si l'on tient à obtenir un produit fondu, la teneur de 22 pour 100; et encore ce dernier ne doit-il pas être maintenu longtemps en fusion, car il perd très rapidement son phosphore.

Si l'on cherche à phosphurer la poudre de nickel réduit, on obtient ainsi une poudre grisâtre, dont la teneur varie suivant la température à laquelle on a chauffé le tube (¹).

(¹) Dans cette opération, il se dégage au moment de la phosphuration une grande quantité d'hydrogène qui a atteint 47 fois le volume du nickel employé.

Phosphuration du nickel. — Voici les analyses d'un produit préparé de la façon suivante :

Dans un tube en verre d'Iéna fermé à une de ses extrémités, on introduit du phosphore rouge, puis une nacelle tarée contenant du nickel réduit à température aussi basse que possible. Ensuite on fait le vide.

La partie du tube qui contient le phosphore est chauffée à 450° dans un bloc de fonte.

L'autre partie qui contient la nacelle est maintenue à 500° .

Le phosphore se combine instantanément au nickel avec incandescence.

On retire brusquement le tube et on le laisse refroidir à l'air; la partie qui contient la nacelle est chauffée à 200° , pour chasser le phosphore blanc qui s'est déposé par condensation de la vapeur pendant le refroidissement. L'augmentation du poids de la nacelle m'a montré que l'alliage de nickel et de phosphore contenait 32,5 pour 100 de phosphore. Dans une seconde expérience j'ai chauffé à 750° la partie du tube qui contenait le nickel, l'autre étant toujours maintenue à 450° . La pesée de la nacelle m'a montré que le produit obtenu ne contenait que 25,6 pour 100 de phosphore.

Cette méthode ne devait donc pas m'amener à préparer des composés définis, puisque la composition des produits obtenus dépend de la température à laquelle on les prépare. Par conséquent il y avait lieu de mettre en doute, en tant que composés définis, les produits préparés par Schrötter ⁽¹⁾ correspondant à la formule Ni^3P^2 .

J'ai dû faire appel à des méthodes différentes.

Ni^3P . — D'après le travail de Constantinow, les culots à moins de 13,9 pour 100 de phosphore contiennent du nickel libre et un composé répondant à la formule Ni^3P .

⁽¹⁾ *J. B.*, 1849, p. 243.

J'ai cherché à isoler par voie chimique les cristaux qu'on aperçoit au microscope dans l'alliage à 12 pour 100.

Il ne faut pas songer à employer l'action des acides pour attaquer le nickel sans attaquer Ni^3P . Tous les acides qui attaquent le nickel attaquent aussi les cristaux.

J'ai cherché à isoler ces derniers en électrolysant différentes solutions avec l'alliage à 12 pour 100 comme anode.

Voici les liquides que j'ai employés : sulfate d'ammonium, cyanure de potassium, azotate d'ammonium, sulfure d'ammonium.

Dans tous les cas le phosphore était attaqué en même temps que le métal. J'ai ensuite essayé une solution ammoniacale d'eau oxygénée qui n'attaque que la surface de l'échantillon.

Ni^5P^2 . — Il n'y avait pas à chercher à isoler des culots de l'alliage nickel-phosphore le composé Ni^5P^2 , car en examinant l'échantillon au microscope, on aperçoit des cristaux qui contiennent deux milieux distincts dès que la teneur dépasse 14 pour 100 jusqu'à 17,3 qui est la teneur du composé homogène Ni^5P^2 .

On ne peut même pas, par voie chimique, vérifier la formule de ce composé, puisque Ni^2P , qui est le composé immédiatement suivant, est légèrement soluble dans les acides. Sinon, on aurait pu, dans les culots plus riches en phosphore que Ni^5P^2 , ne dissoudre que ce dernier et analyser le liquide obtenu pour y chercher la proportion relative de nickel et de phosphore.

Ni^2P . — Ce corps a été isolé par Maronneau et a tous les caractères d'un composé défini. On peut l'isoler des culots à 18 pour 100 et à 22 pour 100.

Voici les chiffres obtenus dans l'analyse des cristaux, obtenus au moyen de l'attaque des alliages par AzO^3H étendu :

Culot à 18 pour 100 :

Nickel.....	78,7
Phosphore.....	20,6

Culot à 22 pour 100 :

Nickel.....	78,1
Phosphore.....	21,4

Théorie pour Ni²P :

Nickel.....	79,20
Phosphore.....	20,89

Isolement des composés par déplacement. — Les méthodes chimiques employées directement sur les alliages de nickel et de phosphore ne donnant que des résultats insuffisants, j'ai essayé une méthode de phosphuration du nickel analogue à la méthode de siliciuration de M. Lebeau (¹).

Voici quel est le principe de cette méthode.

Étant donné un alliage d'un élément A et d'un élément B formant entre eux deux composés AⁿB^m, A^pB^q, on se sert des alliages ainsi obtenus pour former des composés de B et de C (en supposant que A et C soit moins apte à se combiner que B et C). Dans le cas le plus général, les alliages A-B, considérés à l'état d'équilibre, ne peuvent contenir que deux phases.

Si l'on introduit un nouvel élément C, une nouvelle phase doit apparaître.

En imposant à l'élément C d'être en très petite quantité et en faisant varier les concentrations de B dans A, on peut, dans le cas le plus compliqué, obtenir à la fois

	$m < q.$		
$n > p.$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$		
A	A ⁿ B ^m	C ^α B ^β	$\alpha \geq \alpha' \geq \alpha''$
A ⁿ B ^m	A ^p B ^q	C ^{α'} B ^{β'}	$\beta \leq \beta' \leq \beta''$
A ^p B ^q	B	C ^{α''} B ^{β''}	

Les composés C^αB^β, C^{α'}B^{β'}, C^{α''}B^{β''} peuvent d'ailleurs être confondus en deux et même en un seul.

(¹) LEBEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVI, p. 2, et t. XXVII, p. 271.

Dans le cas présent, je suis parti comme éléments : A de l'étain, B du phosphore, C du nickel. J'avais remarqué, précédemment, la grande facilité avec laquelle les alliages de phosphore et d'étain émettaient du phosphore à chaud ; je pouvais donc penser qu'ils possédaient une très grande action phosphurante.

Préparation des alliages. — Afin de préparer les culots fondus, je commençai par obtenir un alliage de nickel et d'étain très riche en étain contenant 5 pour 100 de nickel.

Cet alliage contenait, comme j'ai pu le vérifier en l'isolant par HCl, le composé NiSn déjà décrit par MM. Vigouroux ⁽¹⁾ et Guillet ⁽²⁾, dont j'ai vérifié la formule par une analyse du nickel qu'il contenait.

Je coulai en baguettes l'alliage à 5 pour 100 de nickel et je l'introduisis, dans des tubes en verre d'Iéna, avec des quantités variables de phosphore rouge purifié.

Puis le vide fut fait au moyen de la trompe à mercure, et le tube scellé fut introduit dans un four électrique à résistance, ensuite chauffé à 700°. On recueillait après cette chauffe un culot fondu.

Isolement de NiP². — Traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il laissait non attaqués des cristaux très bien formés, dont les faces étaient très nettes et n'avaient pas été corrodées par l'acide qui avait permis de les isoler. Le reste du culot formé d'étain libre et de phosphure Sn⁴P³ se dissolvait facilement.

Voici les analyses que j'ai faites du produit ainsi isolé des culots à moins de 5^g de phosphore :

Culot à 1^g de phosphore :

P	51,9
Ni.....	47,2

(¹) VIGOUROUX, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 639 et 712.

(²) GUILLET, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 752.

Culot à 3^e,5 de phosphore :

P	52,2
Ni.....	46,9

Cette composition était très voisine de NiP².

Théorie pour NiP² :

P	51,6
Ni.....	48,4

Il fallait, dans cette préparation, prendre la précaution de chauffer l'alliage dans des tubes étroits et de ne traiter par l'acide chlorhydrique que la partie inférieure des culots.

En effet, à la partie supérieure des culots se rassemble, pendant le refroidissement, le composé NiP² qui cristallise, et qui, étant plus léger que le liquide, vient flotter à la surface. Sa tension de dissociation est inférieure à celle du phosphore d'étain et il absorbe la vapeur de phosphore.

Une analyse du composé isolé d'un culot à 4^e de phosphore dissous sans prendre de précautions m'a donné :

P.....	58,5 pour 100
Ni.....	41,1 »

Le résidu de cette préparation, examiné au microscope, était d'ailleurs très nettement formé par un mélange.

Cette restriction ayant été faite, la méthode employée permettait d'isoler le composé NiP² qui était bien défini, puisque sa teneur ne dépendait pas de la quantité totale de phosphore mise en jeu dans l'expérience.

Propriétés de NiP². — Le composé NiP² a l'aspect métallique. Il est soluble dans l'acide azotique, insoluble dans les hydracides.

La soude fondue l'attaque. La densité est $D_{18} = 4,62$.

Il commence à se dissocier à 650°.

Isolement de NiP^3 . — Dès que la teneur en phosphore du culot, qui contient 20 parties de Sn, 1 partie de Ni, dépasse 5 parties, il commence à apparaître des cristaux de SnP^3 dans l'alliage ternaire.

Afin de voir si un phosphure de nickel autre que NiP^2 était en équilibre avec SnP^3 , j'ai traité les échantillons ainsi phosphurés par l'acide chlorhydrique étendu. On isole alors un mélange de SnP^3 cristallisé et d'un phosphure de nickel; pour les séparer, j'enfermais dans un tube vide d'air l'ensemble de ces cristaux; puis je chauffais le tube ainsi préparé à 360° . Le phosphure d'étain SnP^3 se dissociait facilement et se transformait en phosphure Sn^3P^4 soluble dans l'acide chlorhydrique.

Il devenait très simple d'isoler de la sorte, par action de l'acide chlorhydrique concentré, le phosphure de nickel obtenu. Les analyses ont donné les chiffres suivants :

Culot avec 7^g de phosphore :

Ni.....	38,0
P	61,6

Culot avec 10^g de phosphore :

Ni.....	38,3
P	60,9

Théorie pour NiP^3 :

Ni.....	38,4
P	61,6

Elles montrent que le composé obtenu se rapproche sensiblement de la composition NiP^3 .

Propriétés de NiP^3 . — C'est un composé à aspect métallique gris brillant et bleuté plus clair que NiP^2 .

Il est bien cristallisé et, avec un microscope à double vision, grossis-

sant environ 40 fois, il est facile d'apercevoir des facettes rectangulaires.

L'acide azotique le dissout facilement. Les acides halogénés sont sans action sur lui.

La soude fondue l'attaque avec incandescence. Sa densité est $D_{18} = 4,19$. Il commence à se dissocier vers 580° .

Isolement des composés moins riches en phosphore. — Cette méthode m'ayant donné deux phosphures nouveaux, j'ai cherché à préparer par le même procédé les phosphures déjà connus.

Ni^2P . — J'ai réussi, en enfermant dans des tubes les proportions calculées de phosphore et de nickel en présence d'un grand excès d'étain, à obtenir le composé Ni^2P , déjà isolé par Maronneau.

Il se présente sous la forme de longues aiguilles métalliques de la couleur du platine. Elles sont facilement solubles dans l'acide azotique concentré.

Ni^2P^3 , Ni^3P^2 , NiP . — J'ai remplacé les proportions précédentes par les suivantes :

Pour 1 ^g de Ni.....	802 ^{mg} de P
»	534 »
»	356 »

qui correspond aux composés



c'est-à-dire toutes les proportions simples comprises entre NiP^2 et Ni^2P .

On peut de cette façon, après un traitement à l'acide chlorhydrique, isoler les cristaux. Examinés au microscope, ils forment un ensemble très nettement hétérogène.

On y distingue de petits cristaux bleutés, qui ont exactement l'aspect de NiP^2 et de longues aiguilles analogues à Ni^2P . La proportion des

petits cristaux croît, en allant de Ni^3P^2 vers Ni^2P^3 . Il y a donc lieu de supposer que Ni^2P^3 , Ni^3P^2 et NiP ne sont pas des composés définis.

Ni^5P^2 . — En mettant dans les culots un excès d'étain et un excès de nickel (20^g d'étain, 6^g de nickel et 1^g de phosphore), on isole le mélange d'un phosphure de nickel et de l'alliage NiSn . L'acide chlorhydrique concentré attaque lentement les deux composés et ne permet pas l'isolement, mais le gaz chlorhydrique, à 300°, attaque NiSn en laissant le phosphore inaltéré. On reprend par l'eau qui dissout le chlorure de nickel et le chlorure d'étain.

L'analyse du produit obtenu :

Ni.....	83,7
P.....	15,9

montre qu'on obtient ainsi Ni^5P^2 .

Méthode de dosage. — La méthode de dosage que j'ai employée est la suivante, que je n'ai trouvée signalée dans aucun Traité d'analyse :

On dissout les phosphures dans l'acide azotique concentré et chaud. On rend ammoniacale la liqueur qui contient le mélange d'azotates de nickel et d'acide phosphorique. On précipite le phosphore par la mixture magnésienne et l'on dose le nickel par électrolyse, après avoir chassé les azotates par l'acide sulfurique.

J'ai vérifié que le précipité du phosphate ammoniaco-magnésien ne contenait pas de nickel. Préalablement, j'avais essayé, comme le conseillait Granger, d'électrolyser le nickel en présence du phosphore.

Même avec une intensité de 2 ampères, je n'ai pu obtenir un dépôt complet, soit à froid, soit à chaud. Au bout de quelque temps, le dépôt noircissait et la liqueur ne pouvait se décolorer.

Généralisation. — Cette méthode de phosphuration me semblant susceptible de généralisation, j'ai tenté de l'employer, en réduisant par l'aluminium un mélange d'oxyde d'étain et de phosphate de chrome

pour obtenir des phosphures de chrome, mais je n'ai préparé que des produits impurs, souillés de siliciure de chrome en grande quantité.

Avec le fer, je n'ai pas pu trouver de procédés simples de séparation du phosphure de fer et du phosphure d'étain.

CHAPITRE III.

PHOSPHURES DE ZINC.

On a signalé, dans différents auteurs [Schrötter ⁽¹⁾, Vigier ⁽²⁾, Renault ⁽³⁾, Emmerling ⁽⁴⁾, Hvoslef ⁽⁵⁾], des phosphures de zinc ayant pour formule



J'ai repris ces travaux en cherchant à voir si tous ces corps présentaient les criteriums des composés définis.

Préparation des alliages. — Afin de préparer, en grande quantité, l'alliage de phosphore et de zinc, j'ai employé le dispositif suivant :

On tasse au fond d'un creuset de terre 45^g de phosphore rouge du commerce bien desséché. On chauffe dans un autre creuset 200^g de zinc pur jusqu'au rouge sombre. On verse le zinc ainsi fondu dans le creuset qui contient le phosphore ; une partie de phosphore se combine au zinc. Afin de chasser l'excès de phosphore, on place le creuset dans un four Perrot chauffé vers 500°.

(¹) SCHRÖTTER, *Wien. Akad. Ber.*, 1849, p. 301.

(²) VIGIER, *Bull. Soc. chim.*, 1861, p. 5.

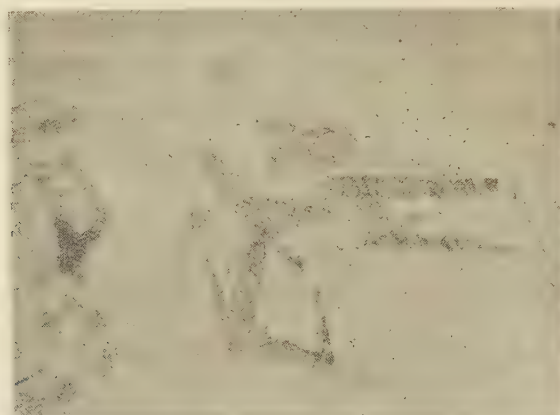
(³) RENAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. IX, p. 162.

(⁴) EMMERLING, *Ber.*, t. XII, p. 152.

(⁵) HVOSLEF, *Ann. Pharm.*, t. C, p. 99.

Il reste, quand le phosphore en excès s'est dégagé, un alliage de phosphore et de zinc, titrant environ 15 pour 100 de phosphore. On obtient facilement des alliages moins riches en phosphore en diminuant la quantité du métalloïde introduite primitivement. En préparant des surfaces polies d'un alliage à 4 pour 100 de phosphore, on constate la présence de cristaux plus durs que le zinc, entourés d'un fond qui pa-

Fig. 21.



rait être du zinc. En effet, par des attaques modérées, je n'ai pas constaté les zones d'inégale attaque qui distinguent les solutions solides; de plus, dans ce fond homogène, je n'ai pas aperçu de petits cristaux qui auraient indiqué un eutectique; enfin, une pince thermo-électrique plongée dans l'alliage fondu n'a donné, pendant le refroidissement, un point d'arrêt du galvanomètre à la même division que pour le zinc pur.

Isolement des cristaux. — Les savants, qui avaient autrefois obtenu le phosphore de zinc, avaient analysé les cristaux sublimés dans le col de la cornue ayant servi à leur préparation. Cette méthode pouvait être bonne seulement si le zinc ne s'était pas sublimé en même temps que le phosphore.

Il y avait intérêt à voir si, en isolant le composé qu'on apercevait

au microscope, l'analyse conduirait à la même formule que celle du composé sublimé.

Les méthodes que j'ai employées furent les suivantes :

1° En dissolvant dans le mercure l'excès de zinc des alliages phosphurés, on voyait se déposer à la surface de l'amalgame ainsi formé des cristaux que le mercure n'attaquait pas. On filtrait l'amalgame sur une peau de chamois, et on lavait les cristaux avec du mercure chaud. Il restait toujours un peu de mercure adhérent ; afin de l'enlever, on volatilisait à 400° dans l'hydrogène l'excès de mercure.

On obtenait ainsi un produit isolé d'un alliage à 6 pour 100 de phosphore, dont l'analyse donnait :

P	23,56
Zn	75,88

2° En chassant dans le vide l'excès de mercure, j'ai remarqué que, dans une expérience où le lavage au mercure avait sans doute été insuffisant, le sublimé de mercure contenait du zinc ; j'ai renouvelé l'expérience sans dissoudre le zinc dans le mercure. Par volatilisation du zinc dans le vide de la trompe de Sprengel, on peut isoler le phosphure de zinc des culots qui le contiennent.

En chauffant à 600° la partie du tube qui contient la nacelle où se trouvent des morceaux concassés de l'alliage à 10 pour 100 de phosphore, on obtient après distillation du zinc des cristaux auxquels l'analyse assigne la composition suivante :

P	23,06
Zn	76,45

On peut réussir cette expérience en grand, en chauffant vers 1000°, dans un creuset brasqué au charbon de sucre, les alliages de zinc et de phosphore ; le zinc en excès distille, et l'on obtient une masse friable et très facile à pulvériser, qui n'est autre que le phosphure de zinc.

Cette dernière opération réussit également dans un creuset de Rose, chauffé par un fort bec Mecker. J'ai ainsi pu constater une particularité

de cet alliage. Lorsqu'on commence à chauffer vers 500° , le zinc fondant ne dissout pas le phosphore qui existe dans les culots, mais coule simplement en laissant un squelette de phosphore de zinc ; si l'on chauffe davantage, le zinc se volatilise.

3° Une autre méthode m'a permis d'isoler le phosphore de zinc.

On concasse les morceaux d'un alliage à 15 pour 100 de phosphore en grains de la grosseur d'un pois, puis on les met dans l'acide azotique fumant refroidi à 0° . Le zinc se dissout beaucoup plus vite que le phosphore. On peut, d'ailleurs, le constater en introduisant dans le liquide un petit morceau de zinc qui se dissout instantanément, tandis que l'attaque du phosphore a lieu très lentement.

L'analyse du produit est la suivante :

P	23,32
Zn	76,21

Dans tous ces essais, le corps qu'on obtenait était Zn^3P^2 .

Théorie pour Zn^3P^2 :

P	24,01
Zn	75,99

Propriétés de Zn^3P^2 . — La plupart des propriétés ont déjà été étudiées par les auteurs qui avaient déjà décrit ce composé.

Sa densité est 4,55 à 13° .

M. Wallerant qui, avec une grande bienveillance, a bien voulu examiner les cristaux provenant de mes préparations, a reconnu qu'ils étaient formés d'octaèdres réguliers à escalier.

Il m'a été impossible de fondre ce composé soit dans le vide, soit dans l'hydrogène. Il se sublime à 1100° dans ce dernier gaz.

Phosphures supérieurs. — Afin de voir s'il existait des composés plus riches en phosphore que celui que je viens de décrire, j'ai fait agir le phosphore en vapeurs sur le composé Zn^3P^2 . A cet effet, j'introduisis dans un tube en verre d'Iéna, fermé à une de ses extrémités,

du phosphore rouge du commerce bien sec; à l'autre extrémité du tube se trouvait une nacelle de porcelaine contenant un poids connu de phosphure Zn^3P^2 , je fis le vide de la trompe à mercure et je scellai le tube.

La partie qui contenait le phosphore fut chauffée à 460° et celle qui contenait la nacelle à 500° . Au bout de 5 heures, je refroidis brusquement le tube en le retirant du four. La partie qui contenait la nacelle fut chauffée à 300° , afin d'enlever le phosphore qui s'y était condensé pendant le refroidissement. Puis, le tube ayant été ouvert, la nacelle fut pesée. Elle avait augmenté de poids, et j'en ai déduit que le corps contenu dans la nacelle titrait 31,4 pour 100 de phosphore.

En faisant agir sur ce corps l'acide azotique fumant refroidi à 0° , on peut en isoler le phosphure Zn^3P^2 . Ceci prouve que l'attaque avait été incomplète.

Si l'on traite la poudre ainsi obtenue par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient pour le résidu les résultats d'analyse suivants :

Acide à 1 pour 100 de HCl (attaque de 8 jours à froid) :

Zn	52,04
P	47,17

Acide à 5 pour 100 de HCl (attaque de 12 heures à chaud) :

Zn	50,1
P	49,6

Acide à 10 pour 100 de HCl (attaque de 3 jours à froid) :

Zn	51,0
P	48,4

Théorie pour ZnP^2 :

Zn	51,6
P	43,4

Ce corps présentait donc, au point de vue chimique, les caractères d'un composé défini.

J'ai vérifié qu'il ne pouvait plus fixer de phosphore. A cet effet, je l'ai chauffé dans une nacelle dans la vapeur de phosphore à 400° . Puis j'ai chassé le phosphore en excès par volatilisation. Le poids de phosphore est resté le même à $\frac{1}{349}$ près. Le composé obtenu ne contenait donc pas de Zn^3P^2 attaquable par HCl , et semblait avoir atteint la limite de phosphuration sous la tension de vapeur du phosphore à 400° .

De plus, de la poudre de Zn^3P^2 incomplètement phosphurée, on pouvait isoler soit Zn^3P^2 par l'acide azotique, soit ZnP^2 par l'acide chlorhydrique. L'existence des composés intermédiaires ZnP et Zn^3P^4 semblait donc peu probable.

Propriétés de ZnP^2 . — Ce phosphure avait déjà été obtenu, d'abord par réduction du métaphosphate de sodium par le zinc, puis par action de PH^3 sur ZnO sur ZnCl^2 .

Sa densité à 15° est 2,97, prise par la méthode du flacon avec l'alcool comme liquide.

Il commence à se dissocier à 500° en phosphore et en Zn^3P^2 .

La potasse fondue l'attaque avec incandescence.

Analyse. — La méthode d'analyse que j'ai employée fut la suivante :

On attaquait les phosphures de zinc par un courant de chlore et on lavait le tube et la nacelle ; on mélangeait l'eau provenant de ce lavage avec celle d'un tube à boules plein d'eau, dans lequel passait le chlore à sa sortie de l'appareil.

Le zinc était précipité par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide tartrique, et pesé à l'état de sulfure après calcination au creuset de Rose.

Le phosphore était pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

CHAPITRE IV.

ACTION DES ACIDES SUR LES PHOSPHURES.

Sn^4P^3 . — Les acides halogénés dissous dans l'eau attaquent ce phosphure avec formation d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Pour le mettre en évidence, je recueillis sur l'eau les gaz provenant de l'attaque par les réactifs. Puis je les transvasais sur la cuve à mercure dans une cloche graduée ; j'y introduisais une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux qui absorbe PH^3 . L'hydrogène restant est brûlé dans une combustion eudiométrique.

Voici le résultat de l'analyse :

$5^{\text{cm}^3}, 2$ de gaz laissent $1^{\text{cm}^3}, 5$ de H complètement combustible dans l'eudiomètre.

De plus, de l'hydrure de phosphore jaune est déposé en petite quantité dans cette préparation. Il m'a été impossible de le doser, car il se forme sur le composé une couche de ce corps, qui empêche, même à chaud, l'attaque ultérieure. J'ai constaté que le liquide ne contenait pas de phosphore.

Voici comment j'ai formulé la réaction :



le rapport $\frac{\text{PH}^3 + \text{H}}{\text{H}}$ est théoriquement $\frac{11}{3} = 3,66$.

Le nombre que j'ai trouvé est $\frac{5,2}{1,5} = 3,60$.

Avec l'acide iodhydrique la réaction est la même, $10^{\text{cm}^3}, 5$ de gaz ont laissé un résidu de $2^{\text{cm}^3}, 7$.

Le rapport est 3,80.

L'acide sulfurique étendu à 4 pour 100 présente une action analogue ; $8^{\text{cm}^3}, 2$ de gaz ont donné un résidu de $2^{\text{cm}^3}, 4$. Le rapport est 3,45.

SnP^3 . — Ce composé est inattaquable par les acides halogénés.

A chaud, l'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque avec formation d'acide phosphorique.

Ni^5P^2 . — L'action de HCl sur Ni^5P^2 est analogue à celle qui a déjà été signalée par H. Rose ⁽¹⁾ et par MM. Le Chatelier et Wologdine (*loc. cit.*) dans l'attaque des phosphures de fer.

Ce phosphure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu même à chaud. Il est très lentement attaqué par l'acide chlorhydrique chaud et concentré.

Si l'on rend ammoniacale la dissolution contenant le nickel, on peut y précipiter, au moyen du réactif magnésien, le phosphore qui s'est dissous. Cette solution ne réduit pas les sels de cuivre. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique dans la liqueur primitive, elle ne réduit pas le permanganate. Donc le phosphore a été entièrement transformé en acide phosphorique.

Le gaz qui s'est dégagé est de l'hydrogène pur, comme je l'ai vérifié par la combustion eudiométrique sur 5cm^3 .

L'acide iodhydrique n'attaque pas ce composé.

L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas et l'acide sulfurique concentré l'attaque à froid avec une extrême lenteur. A chaud on obtient de l'acide phosphorique, et il se dégage SO^2 reconnaissable à son odeur.

Ni^2P , NiP^2 , NiP^3 . — Ces composés ne sont attaqués que par l'acide azotique avec formation d'acide phosphorique et d'azotate de nickel.

Zn^3P^2 . — Ce composé est attaqué par tous les acides avec dégagement d'hydrogène phosphoré rigoureusement pur. En l'attaquant par HCl j'ai obtenu 20cm^3 , 7 de gaz qui, traités par le chlorure cuivreux, ont laissé un résidu qui occupait environ 0cm^3 , 05. Tous les acides forts m'ont donné un semblable résultat.

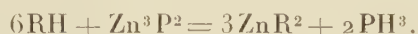
(¹) H. ROSE, *Traité d'Analyse quantitative*, p. 755.

J'ai essayé avec l'acide tartrique.

L'attaque du phosphure de zinc par l'acide tartrique est extrêmement lente.

Il m'a fallu 8 jours à froid pour obtenir $17^{\text{cm}^3},4$ de gaz. Le résidu obtenu a été de $0^{\text{cm}^3},1$ après absorption par Cu^2Cl^2 .

La réaction générale peut donc se formuler de la façon suivante :



L'acide azotique donne toutefois lieu à une particularité qu'il convient de signaler. Lorsqu'il est étendu, son action est celle que je viens de citer précédemment. Lorsqu'il est concentré, de densité 1,2, il se dégage de l'hydrogène phosphoré liquide qui vient s'enflammer à la surface du liquide. Un même fait se produit avec l'eau régale fraîchement préparée à froid; dès que la couleur jaune de cette dernière apparaît, la présence du gaz spontanément inflammable cesse.

Avec l'acide iodhydrique concentré l'attaque est beaucoup plus lente qu'avec l'acide chlorhydrique. Les bulles de gaz PH^3 n'atteignent pas la surface du liquide, mais se transforment en une poudre blanche qu'il est facile de sublimer sur les parois du tube; par addition d'eau il se dégage de l'hydrogène phosphoré. Ce sont là les caractères de l'iodure de phosphonium PH^+I^- .

ZnP^2 . — Ce corps est inattaquable par l'acide chlorhydrique étendu et par l'acide iodhydrique étendu. L'acide sulfurique concentré et froid le laisse également inaltéré.

Mais son action sur l'acide chlorhydrique concentré est particulièrement intéressante. En le mettant dans un lieu obscur en présence d'une solution d'acide chlorhydrique très concentrée saturée à froid par HCl , au bout de 12 heures il a complètement disparu pour faire place à une poudre jaune clair. Le liquide ne contient pas de phosphore et du gaz hydrogène phosphoré s'est dégagé pendant cette attaque. J'ai lavé au moyen d'eau bouillie et froide cette poudre jaune et je l'ai

analysée. Elle est totalement exempte de zinc ; sa réaction avec l'acide azotique est violente et se fait avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Afin de l'analyser et d'y chercher l'hydrogène, j'ai employé la méthode classique due à Amat ⁽¹⁾ pour le dosage de l'hydrure de phosphore. La poudre jaune était placée dans une nacelle, et l'on faisait le vide dans le tube où elle se trouvait placée. Ce tube contenait du cuivre chauffé, destiné à décomposer le corps en absorbant son phosphore. Je l'avais préalablement porté au rouge dans le vide de façon à le débarrasser de tout l'hydrogène qu'il contenait.

Puis je chauffais la nacelle et je recueillais au moyen d'une trompe à mercure l'hydrogène dégagé dont je mesurais le volume.

Voici le résultat de mes analyses :

Prise de 102 ^{mg} :	volume dégagé.....	15 ^{cm} ³ , 9
» 85 ^{mg} :	»	14 ^{cm} ³ , 0

La théorie pour P²H aurait donné :

Pour la première analyse.....	16, 1
» deuxième »	14, 3

Dans le cas où l'acide employé était concentré et chaud, l'hydrogène phosphoré solide obtenu n'était plus aussi pur et dégageait moins d'hydrogène, comme l'a d'ailleurs fait remarquer Stock ⁽²⁾ dans son Mémoire sur l'hydrure de phosphore solide :

Prise de 117 ^{mg} :	volume dégagé.....	13 ^{cm} ³ , 2
------------------------------	--------------------	-----------------------------------

J'ai été amené à formuler la réaction de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de zinc de la façon suivante :



Pour vérifier expérimentalement cette équation, j'ai pris le rapport entre le poids d'hydrogène phosphoré solide et le poids de phosphure de zinc traité.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIV, p. 289.

(²) STOCK, BÖTTCHER et LINGER, *Berichte*, t. XLII, p. 28-39.

Je pesais dans un creuset de Gooch l'hydrogène phosphoré solide séché dans le vide de la trompe à mercure en présence de l'anhydride phosphorique.

151^{mg} de ZnP^2 m'ont donné comme résidu 61^{mg} de P^2H dans le rapport 2,45, alors que la théorie exigeait un rapport de 2,52.

Je n'ai pu doser l'hydrure gazeux de phosphore, qui est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; je n'ai pu que reconnaître qu'il ne contenait pas d'hydrogène libre.

L'acide iodhydrique concentré n'agit pas sur ce phosphure comme l'acide chlorhydrique.

Au bout d'une attaque de quelques heures le phosphure ZnP^2 est remplacé par une poudre blanche, décomposable par l'eau avec dégagement d'hydrogène phosphoré, facilement sublimable, et réduisant l'acide sulfurique à l'état d'hydrogène sulfuré.

Cette poudre présentait donc les caractères de l'iodure de phosphonium.

Le liquide contient de l'acide phosphoreux, qui précipite, puis réduit l'azotate d'argent, après qu'on a séparé l'excès d'acide iodhydrique.

Les sels de cuivre ne sont pas réduits.

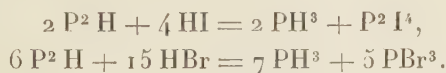
L'action de l'acide bromhydrique concentré est différente de celle de l'acide iodhydrique.

Dans les premiers instants de l'attaque, il se forme une poudre jaune qui disparaît peu à peu.

Le liquide contient de l'acide phosphoreux et une petite quantité d'acide hypophosphoreux, insuffisante toutefois pour que la réduction d'un sel de cuivre soit sensible.

Dès lors, j'expliquai ces deux réactions de la façon suivante :

Au début, l'action est la même que celle qui vient d'être signalée pour HCl , puis les hydracides attaquent l'hydrogène phosphoré solide formé suivant les réactions :



Ensuite les composés halogénés du phosphore instables en présence de l'eau se décomposent suivant les processus complexes déjà signalés (¹).

J'ai vérifié cette hypothèse par deux expériences : l'attaque de P^2H par HI m'a donné de l'iodure de phosphonium et de l'acide phosphoreux et par HBr, un dégagement de PH^3 et le même acide.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

En résumé j'ai montré :

1° Par la présence d'une discontinuité dans la variation de densité du phosphore rouge avec la température, l'existence d'une variété allotropique du phosphore de densité 2,37, distincte du phosphore rouge ordinaire de densité 2,18, et que j'ai nommée *phosphore pyromorphique*;

2° Que le phosphore de Hittorf, cristallisé dans le plomb, était un mélange de phosphore rouge ordinaire cristallisé et de phosphore pyromorphique;

3° Que l'iode à l'état de trace agissait par catalyse dès 280°, pour transformer le phosphore rouge ordinaire en phosphore pyromorphique, d'où il résultait que le phosphore rouge ordinaire est en équilibre instable à la température même où on le prépare;

4° Que l'état de division du phosphore rouge exerce une grosse influence sur la vitesse de sa transformation en phosphore pyromorphique; j'expliquais ainsi pourquoi Troost et Hautefeuille avaient été amenés à prévoir une infinité de variétés allotropiques du phosphore;

(¹) MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. I, p. 754.

5° Que les solutions solides considérées par Cohen et Olie n'étaient pas en équilibre, puisqu'une trace d'iode agissant sur elles les transforme en phosphore pyromorphique à la température où elles se forment;

6° Après Chapman, que le phosphore rouge ordinaire était fusible vers 610° en un liquide transparent et incolore;

7° J'ai mesuré la tension de vapeur des trois variétés, et j'ai montré que la tension de vapeur du phosphore rouge solide était très lente à atteindre; j'ai déduit de ce fait une explication simple de la perturbation des tensions de vapeur, découverte par M. Lemoine;

8° En extrapolant les courbes de tension de vapeur j'ai retrouvé, par l'intersection des courbes de tension du phosphore blanc et du phosphore rouge ordinaire, le point de fusion du phosphore rouge à 20° près, ce qui montrait la stabilité à haute température du phosphore liquide, fait prévu par Chapman;

9° J'ai prévu l'existence d'un nouveau point triple du phosphore, par l'extrapolation de la courbe du phosphore pyromorphique et de celle du phosphore rouge ordinaire;

10° J'ai démontré, par l'étude des courbes d'échauffement du phosphore rouge ordinaire et du phosphore pyromorphique, l'existence de ce point triple, qui s'éloigne de 10° de celui que j'avais calculé. J'ai montré l'influence d'une trace d'iode sur la position apparente de ce point dans l'échelle des températures;

11° J'ai donné une nouvelle théorie des transformations allotropiques du phosphore, basée sur ces expériences qui fixaient le domaine de stabilité réelle de chacune des variétés : pour le phosphore liquide au-dessus de 610°, pour le phosphore rouge ordinaire entre 450° et 610°, pour le phosphore pyromorphique au-dessous de 450°.

Dans la deuxième Partie de ce Mémoire j'ai montré :

1° Qu'il n'y avait pas lieu de considérer comme composés définis les composés Sn^5P^2 , Sn^2P , Sn^3P^2 , SnP , SnP^2 ;

2° J'ai isolé un nouveau composé cristallisé Sn^4P^3 , dont j'ai décrit les propriétés;

3° J'ai préparé par voie sèche et isolé un autre phosphure SnP^3 cristallisé, dont j'ai étudié les propriétés; ce composé avait été signalé par Rose qui l'obtenait par voie humide; .

4° Par action du nickel sur le phosphure d'étain Sn^4P^3 j'ai isolé le composé cristallisé NiP^2 ;

5° Par action du nickel sur le phosphure SnP^3 , j'ai isolé le composé cristallisé NiP^3 qui a l'aspect métallique, quoique titrant plus de 60 pour 100 de phosphore;

6° J'ai décrit plusieurs méthodes d'isolement du composé Zn^3P , qui n'avait jamais été isolé par voie chimique de l'excès de zinc dans lequel il se forme;

7° J'ai obtenu, par union directe des éléments, le composé ZnP^2 qu'on ne savait préparer que par des procédés détournés;

8° J'ai étudié l'action des acides sur ces différents composés, et j'ai été amené à donner une préparation de l'hydruire de phosphore solide, fondée sur l'action réciproque de ZnP^2 et de HCl concentré.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 novembre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 novembre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION	I
PREMIÈRE PARTIE. — Les variétés allotropiques du phosphore.....	4
<i>Chapitre I.</i> — Historique.....	4
Théories anciennes	7
<i>Chapitre II.</i> — Recherches préliminaires.....	8
Appareils employés, chauffage.....	9
Phosphore colloïdal.....	12
<i>Chapitre III</i> — Densité de phosphore.....	13
Mesure de la densité.....	13
Influence de l'iode.....	17
Phosphore pyromorphique.....	17
Les expériences de Troost et Hautefeuille.....	18
Métallographie.....	19
Fusion du phosphore.....	20
<i>Chapitre IV.</i> — La tension de vapeur.....	23
Appareil employé.....	25
Marche de l'expérience.....	27
Résultats obtenus.....	29
Appareil modifié.....	34
Réversibilité de la vaporisation.....	37
Représentation des résultats.....	39
<i>Chapitre V.</i> — Les points de transformation.....	43
<i>Chapitre VI.</i> — Théorie des transformations.....	49
SECONDE PARTIE. — Les phosphures métalliques.....	51
<i>Chapitre I.</i> — Phosphures d'étain.....	54
Préparation des échantillons.....	55
Métallographie.....	56
Isolement des composés définis.....	59
Méthode d'analyse.....	62
Propriétés de $\text{Sn}^{\text{I}}\text{P}^{\text{I}}$	62
Propriétés de SnP^{I}	63

	Pages
<i>Chapitre II.</i> — Phosphures de nickel.....	64
Phosphuration du nickel.....	65
Isolement des composés NiP^2 et NiP^3	67
Isolement des composés moins riches en phosphore.....	71
<i>Chapitre III.</i> — Phosphures de zinc.....	73
Préparation des alliages et isolement des cristaux.....	74
Phosphures supérieurs à Zn^3P^2	76
<i>Chapitre IV.</i> — Action des acides sur les phosphures.....	79
RÉSUMÉ GÉNÉRAL.....	84
Propositions données par la Faculté.....	89



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Méthodes de mesure des tensions de vapeur.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 novembre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 novembre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
46376 Quai des Grands-Augustins, 55.
